

**Austausch von Silizium durch die dreiwertigen Kationen
von Eisen und Aluminium in CaSiO_3 -Perowskiten:
Mechanismen und Auswirkungen auf die Mineralogie
der Übergangszone.**

Von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Mineraloge Ulrich Bläß
aus München

Bayreuth, im Juni 2004

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation, zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Prüfungsausschuss:

Prof. D. C. Rubie, Universität Bayreuth	(Vorsitzender)
Prof. F. Seifert, Universität Bayreuth	(1. Gutachter)
PD. Dr. F. Langenhorst, Universität Bayreuth	(2. Gutachter)
Prof. P. Morys, Universität Bayreuth	
Prof. K. Bitzer, Universität Bayreuth	

Datum der Einreichung der Dissertation:	25. Juni 2004
Datum des wissenschaftlichen Kolloquiums:	23. November 2004

Vorwort

Die vorliegende Dissertation ist auf Anregung meines Betreuers Prof. Friedrich Seifert am Bayerischen Forschungsinstitut für Experimentelle Geochemie und Geophysik (BGI) der Universität Bayreuth entstanden. Diese Arbeit gab mir neben dem Erlernen diverser neuer Methoden im Bereich Synthese und Analytik, die Gelegenheit mit vielen hervorragenden Wissenschaftlern aus der ganzen Welt zusammen zu arbeiten. Allen Mitarbeitern des Bayerischen Geoinstituts sei daher an dieser Stelle ganz herzlich für ihre Unterstützung und Diskussionsfreudigkeit gedankt. Die freundschaftliche, offene und stets hilfsbereite Atmosphäre unter allen Mitarbeitern am Instituts habe ich immer genossen und sie hat erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Insbesondere gilt mein Dank aber meinem Doktorvater Prof. Friedrich Seifert für die Betreuung dieser Arbeit: Für die Vergabe dieses Themas, durch welches ich viel über die interessanten Eigenschaften der Defektperowskite und des Erdinneren erfahren konnte, sein stets offenes Ohr und seine Diskussionsbereitschaft selbst in Zeiten großer eigener Beschäftigung, für seine Geduld und das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie seine grundsätzlich sehr konstruktive Art von Kritik.

PD Dr. Falko Langenhorst danke ich für seine Einführung in die faszinierende Methode der Elektronenmikroskopie und der Messung der EEL-Spektren, ebenso wie für sein fortwährendes Interesse an diesen Defektperowskiten, seiner Diskussionsbereitschaft und seinen vielen kleineren und größeren Anregungen bei Fragen im Bereich der Mikrostruktur und möglichen Phasenumwandlungen.

Für die Einweisung und Unterstützung bei den Pulverdiffraktometern und der benötigten Software, sowie wie für ihre Bemühungen und Anregungen bei allen Problemen im Bereich der Einkristalldiffraktometrie will ich Dr. Tiziana Boffa-Ballaran danken.

Dr. Dan Frost bin ich für alle Tipps zu den Multianvil-Synthesen sowie für seine Hilfestellungen und Diskussionsfreudigkeit bei thermodynamischen Problemen dankbar.

Dr. Catherine McCammon danke ich für ihre Unterstützung im Bereich der Mössbauer-spektroskopie und für ihre vielen kleinen Tipps und stete Hilfsbereitschaft.

Ein großes Danke geht auch an Hubert Schulze für seine sorgfältige Probenpräparation, bei der kein Bröselchen für die Messungen verloren geht, sowie für alle guten Ratschläge.

Georg Herrmannsdörfer, Franz Fischer und Sven Linhardt danke ich für ihren Einsatz, ohne den keine routinemäßigen Multianvil-Synthesen möglich gewesen wären, sowie für ihre kompetente Hilfe bei allen apparativen Problemen.

Für die prompte Behebung aller lästigen Probleme mit den Computern sowie seiner Unterstützung bei den Mikrosondenmessungen bin ich Dipl.-Ing. Detlef Krause sehr dankbar.

Bei Dr. Peter van Aken bedanke ich mich für seine Unterstützung bei den EEL-Spektren und für sein fortwährendes Interesse an den Defektperowskiten.

Prof. Ross Angel (Virginia Tech Crystallography Laboratory, Blacksburg, USA) und Dr. Peter Daniels (Lehrstuhl für Kristallographie, Universität Bayreuth) sei für die Messung von Einkristall-Datensätzen der $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskite gedankt.

Evi Löbl, Lydia Kison-Herzing und Petra Ständner danke ich für alle ihre Unterstützung in der schwierigen Anfangszeit und bei dem anfallenden Papierkram.

Nicht vergessen sind aber auch alle Freunde und Bekannte, die ich im Raum Bayreuth kennen lernen konnte und welche mich durch meine Bayreuther Jahre begleitet haben. Ihnen verdanke ich viel Anregung, Abwechslung und Entspannung im privaten Leben. Meinen Eltern und Geschwistern danke ich für all ihre Unterstützung und Motivation.

Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG), Projekt SE 302/24-1 und 24-2 unterstützt, der Institutsleitung danke ich für eine Übergangsfinanzierung zwischen Oktober 2000 und Januar 2001.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	7
1. Abstract	9
2. Einleitung	11
2.1. Besonderheiten der Perowskitstruktur	15
2.1.1. Stöchiometrische Perowskitstrukturen	15
2.1.2. Perowskitstrukturen mit Leerstellen	18
2.2. Mögliche Einbaumechanismen dreiwertiger Kationen in Perowskite des Erdmantels und deren Auswirkungen	22
2.3. Zielsetzung dieser Arbeit	24
3. Experimentelle Methoden	26
3.1. Synthese der Hochdruck- Hochtemperaturproben	26
3.1.1. Ausgangsmaterialien für die Hochdrucksynthesen	26
3.1.1.1. Ausgangsmaterialien im System $\text{CaSiO}_3\text{-CaFeO}_{2,5}$	27
3.1.1.2. Ausgangsmaterialien im System $\text{CaSiO}_3\text{-CaAlO}_{2,5}$	29
3.1.2. Hochdrucksynthese	30
3.1.2.1. Aufbau und Funktionsweise der Vielstempelpressen	30
3.1.2.2. Durchführung der Hochdruckexperimente	34
3.1.2.3. Probenpräparation	35
3.2. Untersuchungsmethoden	36
3.2.1. Optische Mikroskopie	36
3.2.2. Pulverdiffraktometrie	36
3.2.3. Einkristalldiffraktometrie und Strukturaufklärung	37
3.2.4. Mössbauer-Spektroskopie	38
3.2.5. Elektronenstrahlmikrosonde	40
3.2.6. Rasterelektronenmikroskopie	41

3.2.7. Transmissionselektronenmikroskopie	42
a. Abbildungsmethoden und Elektronenbeugung.....	43
b. Analytisches Transmissionselektronenmikroskop.....	44
c. Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie	46
4. Ergebnisse und Interpretationen im System CaSiO_3 - $\text{CaFeO}_{2,5}$	48
4.1. Beobachtete Phasen.....	49
4.1.1. Sauerstoffdefekt-Perowskit: $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$	49
4.1.1.1. Synthese und Stabilität	49
4.1.1.2. Optischen Eigenschaften	53
4.1.1.3. Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie, Elektronenbeugung und hochauflösender Elektronenmikroskopie.....	55
4.1.1.4. Mikrostruktur	62
a. Ferroelastische Transformationszwillinge.....	62
b. Wachstumszwillinge	65
4.1.1.5. Versuche zur Strukturaufklärung	69
4.1.1.6. Mössbauer-Spektroskopie	70
4.1.1.7. Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie	72
4.1.2. Endglied: CaSiO_3 -Perowskit.....	75
4.1.3. Endglied: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -Srebrodolskit	77
4.1.4. Phasen mit nicht perowskitverwandten Strukturen.....	78
4.2. Phasenbeziehungen	81
5. Ergebnisse und Interpretationen im System CaSiO_3 - $\text{CaAlO}_{2,5}$.....	84
5.1. Beobachtete Phasen.....	85
5.1.1. Sauerstoffdefekt-Perowskit: $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$	85
5.1.1.1. Synthese und Stabilität	85
5.1.1.2. Optische Eigenschaften	89
5.1.1.3. Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie und Elektronenbeugung ...	90
5.1.1.4. Mikrostruktur	92
5.1.1.5. Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie	95
5.1.2. Sauerstoffdefekt-Perowskit: $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$	99
5.1.2.1. Stabilität	99

5.1.2.2. Optische Eigenschaften	101
5.1.2.3. Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie und Elektronenbeugung ..	103
5.1.2.4. Mikrostruktur	106
a. Ferroelastische Transformationszwillinge.....	106
b. Wachstumszwillinge	108
5.1.2.5. Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie	110
5.1.3. Domänenreiche Sauerstoffdefekt-Perowskite	113
5.1.3.1. Synthese	113
5.1.3.2. Optische Eigenschaften	114
5.1.3.3. Charakterisierung mittels Beugungsmethoden und Mikrostruktur	116
5.2. Vergleichende Stabilitätsbetrachtungen im System CaSiO_3 - $\text{CaAlO}_{2,5}$	123
6. Diskussion.....	125
6.1. Strukturelle Eigenschaften und Strukturmodelle	125
6.1.1. Grundlegende strukturelle Betrachtungen der Ca-Si-Defektperowskite.....	125
6.1.2. Strukturmodell I	128
6.1.3. Strukturmodell II	131
6.1.4. Strukturmodell III.....	132
6.2. Vergleich mit weiteren Defektperowskiten.....	134
6.2.1. Die Fitz Gerald und Ringwood Phasen	134
6.2.2. Mögliche Ursachen für die Ausbildung rhomboedrischer Defektperowskite...	135
6.3. Beziehung zwischen Struktur und Stabilität der Ca-Si-Defektperowskite	138
6.4. Mögliches Auftreten der Ca-Si-Defektperowskite im Erdinneren.....	140
7. Ausblick	146
Literaturverzeichnis	149
Anhang	159
Teil 1. Reflexlisten der Defektperowskite.....	159
Teil 2. Atomkoordinaten der Strukturmodelle	166

1. Zusammenfassung

Um den Einfluss dreiwertiger Kationen sowohl auf die strukturellen Eigenschaften von CaSiO_3 -Perowskit als auch die daraus resultierenden Auswirkungen auf den Erdmantel besser abschätzen zu können, sind Hochdruck- Hochtemperaturexperimente in den beiden Systemen $\text{CaSiO}_3 - \text{CaFeO}_{2,5}$ und $\text{CaSiO}_3 - \text{CaAlO}_{2,5}$ bei Drücken zwischen 3 und 25 GPa und Temperaturen zwischen 800° und 1900°C durchgeführt worden. Die Ergebnisse im eisenhaltigen System haben gezeigt, dass die Löslichkeit von Eisen über den Defektmechanismus bei den P - T Bedingungen der Übergangszone des Erdmantels relativ gering ist (4 mol% bei 16 GPa). Diese vermutlich ungeordnete Phase ist durch eine breite Mischungslücke von einem neuartigen Defektperowskit mit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ Stöchiometrie getrennt, in welchem die Ordnung von Sauerstoffdefekten innerhalb diskreter Lagen zu einer 10-fachen Überstruktur entlang der pseudokubischen [111]-Richtung führt. Bei einer Sauerstofffugazität von ca. Re-ReO_2 reicht das Stabilitätsfeld dieses Defektperowskits von ca. 11 bis 22 GPa und 1000° bis >1800°C, bei einer niedrigeren Sauerstofffugazität von Mo-MoO ist der Defektperowskit dagegen nicht stabil. Die Experimente oberhalb der Stabilität des geordneten Defektperowskits geben Hinweise, dass gleichzeitig die Eisen-Löslichkeit in reinem CaSiO_3 -Perowskit erheblich ansteigt. Experimente auf eisenreicheren Ausgangszusammensetzungen als auch bei tieferen Drücken zeigen, dass in diesem System kein weiterer Defektperowskit stabil ist, abgesehen von dem Endglied $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ mit Brownmillerit-Struktur, dessen Hochdruckstabilitätsgrenze hier experimentell bestimmt worden ist und ca. bei 4,5 GPa liegt. Die Gleichgewichts-Phasenbeziehungen aller Zusammensetzungen sind für ausgewählte Drücke beschrieben. Neben den beschriebenen Perowskit-Phasen treten als weitere Phasen im wesentlichen Dicalciumsilikat, eine calciumarme Ferritphase und teilweise Andradit auf. Vergleichbare Experimente im aluminiumhaltigen System haben die Existenz zweier Defektperowskite mit $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ und $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,8}$ Stöchiometrie aufgedeckt. Dabei weist erstere Phase eine analoge 10-fache Überstruktur wie der eisenhaltige Defektperowskit auf. Ihr Stabilitätsfeld ist mit ca. 9 GPa bis 18 GPa zu etwas niedrigeren Drücken verschoben bei einer gleichzeitig erhöhten Liquidus-Temperatur. Aufgrund ähnlicher Gitterkonstanten ist eine ausgedehnte Mischkristallbildung mit dem eisenhaltigen Defektperowskit zu vermuten.

Der andere Defektperowskit mit $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,8}$ Stöchiometrie besitzt dagegen eine 8-fache Überstruktur entlang der pseudokubischen $[111]$ -Richtung mit vermutlich gleicher Ordnung von Sauerstoffleerstellen innerhalb der Defektlagen. Sein Stabilitätsfeld ist zu erheblich niedrigeren Drücken verschoben und liegt zwischen ca. 4 und 12 GPa bei ebenfalls relativ hohen Liquidus-Temperaturen. Syntheseexperimente bei P - T - x Bedingungen unter denen keiner der geordneten Defektperowskite stabil ist, führen zu einer metastabilen Bildung von extrem feinkörnigen Defektperowskiten, welche teilweise nur eine partielle Ordnung der Defektlagen und eine domänenreiche Mikrostruktur aufweisen. Aufgrund dieser Resultate können in dem aluminiumhaltigen System keine Gleichgewichts-Phasenbeziehungen aufgezeigt werden. Da jedoch der Silizium-Aluminium-Austausch mit dem Einbau von Sauerstoffdefekten gekoppelt ist, ist eine mit dem eisenhaltigen System vergleichbare Löslichkeit von Aluminium in reinem CaSiO_3 -Perowskit zu erwarten.

Alle drei Defektperowskite sind ausführlich mittels optischer Mikroskopie, Elektronenstrahlmikrosonde, Röntgen- und Elektronenbeugung, Mössbauer- und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie sowie bezüglich ihrer Mikrostruktur am Transmissionselektronenmikroskop untersucht worden. Die Mikrostruktur aller drei geordneter Defektperowskite ist relativ arm an Versetzungen, weist jedoch eine reiche Verzwillingung nach zwei verschiedenen Gesetzmäßigkeiten auf. Zum einen handelt es sich um ferroelastische Zwillinge, welche zusammen mit einer stets geringfügigen Gitterverzerrung von einer rhomboedrischen Symmetrie die Existenz einer rhomboedrischen Hochtemperaturphase andeuten. Zum anderen treten Wachstumszwillinge auf, bei welchen die Überstruktur der einzelnen Domänen entlang je einer der vier möglichen pseudokubisch dreizähligen Achsen ausgebildet ist. Mögliche Strukturmodelle dieser Defektperowskite bestehen entlang der pseudokubischen $[111]$ -Achse abwechselnd aus Defektlagen mit Silizium in vierfacher oder eventuell auch fünffacher Koordination und Blöcken mit Perowskitstruktur, welche die dreiwertigen Kationen enthalten.

Das potentielle Auftreten der Defektperowskite im Erdmantel wird diskutiert. Aufgrund der Phasenbeziehungen ist eine Bildung innerhalb peridotitischer oder MORB Zusammensetzungen nicht zu vermuten. Jedoch zeigen die Experimente dieser Arbeit, dass die Konzentration an dreiwertiger Kationen in CaSiO_3 -Perowskiten der Übergangszone auf wenige Prozent beschränkt ist, aber möglicherweise in den oberen Bereichen des Unteren Erdmantels in Abhängigkeit von den Verteilungskoeffizienten gegenüber Magnesiumsilikat-Perowskit erheblich ansteigt.

1. Abstract

In order to investigate the influence of trivalent cations on the structural properties of CaSiO_3 perovskite and the resulting effects on the Earth's mantle, high-pressure and -temperature studies have been carried out along the two joins $\text{CaSiO}_3 - \text{CaFeO}_{2.5}$ and $\text{CaSiO}_3 - \text{CaAlO}_{2.5}$ at pressures between 3 and 25 GPa and temperatures between 800° and 1900°C. Run products of the iron-bearing system indicate a relatively limited iron solubility by a defect mechanism of a few percent at transition zone conditions (4 at% on the silicon site at 16 GPa). However, this probably disordered perovskite is separated by a wide miscibility gap from a new type of an ordered oxygen-deficient perovskite with $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_{2.8}$ composition. The complete ordering of oxygen vacancies into discrete layers gives rise to the formation of a ten-fold superstructure along the pseudocubic [111]-direction. This new defect perovskite is stable at pressures between about 11 and 22 GPa and temperatures between 1000° and >1800°C at a buffered oxygen fugacity of about Re-ReO_2 ; whereas its break-down is observed at a low oxygen fugacity of about Mo-MoO . Experiments conducted at pressures higher than the stability of the defect perovskite indicate a significant increase of the iron solubility in pure CaSiO_3 perovskite. No further oxygen deficient perovskite has been detected at more iron-rich compositions or lower pressures, except the endmember $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ possessing a brown-millerite-type structure. Its high pressure stability boundary has been experimentally observed at about 4.5 GPa. Equilibrium phase assemblages are given for all compositions at selected pressures and consist in addition to the already described perovskite phases mainly of dicalciumsilicate, a calcium-poor ferrite phase and potentially andradite.

Similar experiments in the aluminium-bearing system revealed the existence of two defect perovskites possessing $\text{Ca}(\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_{2.8}$ and $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ stoichiometry. The former defect perovskite shows a similar ten-fold superstructure like the iron-bearing defect perovskite. Its stability is slightly shifted to lower pressures ranging from about 9 to 18 GPa; whereas the liquidus temperature is increased. There is probably a substantial solid solution between this defect perovskite and the iron-bearing defect perovskite due to similar lattice constants. In contrast, the second aluminium-bearing defect perovskite with $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{O}_{2.75}$ composition possesses an eight-fold superstructure developed again along the pseudocubic

[111]-direction, probably due to a similar ordering of oxygen vacancies within the defect layers. Its stability field of about 4 to 12 GPa is strongly shifted to lower pressures and shows in addition relatively high liquidus temperatures. Synthesis runs at P - T - x conditions where none of the ordered defect perovskites are stable result in the metastable formation of extremely fine-grained perovskites, which are characterised by a partial ordering of defect layers and a domain-rich microstructure. Therefore equilibrium phase assemblages cannot be presented for the aluminium-bearing system. However, a similar aluminium solubility in pure CaSiO_3 perovskite is assumed as in the iron-bearing system, because the silicon-aluminium exchange is coupled to the equivalent formation of oxygen vacancies.

All three defect perovskites are analysed in detail by optical microscopy, electron microprobe, X-ray and electron diffraction, Mössbauer and electron energy loss spectroscopy and using the transmission electron microscope to study their microstructure. The microstructure of these defect perovskites shows only a few dislocations, but reveals many twins following two different twin rules. The first are ferroelastic twins, which together with the small monoclinic distortion from rhombohedral symmetry, indicate a phase transition from rhombohedral to monoclinic symmetry during quenching. The other type are growth twins, in which the superstructure of individual domains is oriented along one of the four possible pseudocubic threefold axes. Potential structure models of these defect perovskites consists of defect layers with fourfold and perhaps fivefold coordinated silicon alternating along the pseudocubic [111]-axes with blocks of perovskite structure containing the trivalent cations.

The possible occurrence of these defect perovskites in the Earth's mantle is discussed. Based on phase relations of peridotitic and MORB compositions an occurrence of these defect perovskites is not expected within the Earth's mantle. However, the experiments of this study indicate that the solubility of trivalent cations is limited to a few percent within the Earth's transition zone, but depending on the partition coefficient of trivalent cations with respect to magnesium silicate perovskite, the solubility of trivalent cations in CaSiO_3 perovskite may significantly increase within the shallower parts of the lower mantle.

2. Einleitung

Während sich viele geowissenschaftlichen Studien mit der Erforschung der großen Variabilität der Erdkruste beschäftigen, sind die wahren Ursachen hierfür im Erdmantel zu suchen. Die wärmebedingte Konvektion des Erdmantels ist letztendlich die Ursache für die Plattentektonik der Erdkruste, welche neben stets aktuellen Bedrohungen der Bevölkerung, wie durch Erdbeben oder Vulkanismus, zu Gebirgsbildungen und einer heterogenen Zusammensetzung der Erdkruste führt. Allerdings ist der Erdmantel bei weitem nicht so leicht zugänglich wie die Erdkruste, wo verschieden stark abgetragene Gebirge einen Einblick in die Vielzahl der bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen entstandenen Gesteinsarten gewährleisten. Direkte Proben des Erdmantels liegen lediglich in Form von Xenolithen vor, welche durch magmatische Eruptionen mit an die Erdoberfläche gerissen worden sind. Die maximale Tiefe aus der solche Xenolithe stammen, ist jedoch auf ca. 300 km beschränkt. Selten vorkommende Einschlüsse in Diamanten, welche teilweise in solchen Xenolithen enthalten sind, können zwar aus einer noch größeren Tiefe stammen, sind allerdings dann häufig strukturell umgewandelt und ihre exakte Herkunft lässt sich nur schwer bestimmen (z.B. Joswig et al., 1999; Stachel et al., 2000a, b).

Bei der Untersuchung des Erdmantels ist man daher im wesentlichen auf indirekte Methoden angewiesen. Seismische Untersuchungen des Erdmantels zeigen (Abb. 2.1), dass in Tiefen von 410 km, 520 km und 660 km Diskontinuitäten in den Wellenausbreitungsgeschwindigkeiten vorliegen (z.B. Dziewonski und Anderson, 1981), welche auf eine Dichteerhöhung der dortigen Minerale schließen lassen (z.B. Ringwood, 1979; Bina, & Wood, 1987). Unter der bereits fundierten Annahme, der Erdmantel besitze eine pyrolitische Zusammensetzung (Ringwood, 1962, 1966), lassen sich die im Erdmantel zu vermutenden Phasenassoziationen mit Hilfe von Syntheseexperimenten bei entsprechend hohen Drücken und Temperaturen bestimmen und folglich die daraus ermittelten seismischen Eigenschaften dieser Phasen mit den gemessenen Profilen vergleichen. Als Oberer Erdmantel wird ein Bereich zwischen der Mohorovičić-Diskontinuität (entspricht der Grenze zwischen Erdkruste und Erdmantel) bis hin zu einer Tiefe von 410 km bezeichnet. Je nach Tiefe besteht der Obere Mantel im wesentlichen aus Spinell- oder Granatperidotiten, welche überwiegend aus Olivin, neben

geringeren Gehalten von Orthopyroxen, Clinopyroxen und Spinell bzw. Granat (ab ca. 80 km) zusammengesetzt sind. Der Bereich zwischen 410 km und 660 km Tiefe wird aufgrund dem steileren Gradienten in den Wellenausbreitungsgeschwindigkeiten als Übergangszone bezeichnet. In diesem Bereich tritt Silizium in den Mineralen neben 4-facher Koordination erstmals auch in 6-facher Koordination auf. Im Bereich des Unteren Mantels bei Tiefen von > 660 km liegt Silizium dann ausschließlich nur noch in 6-facher Koordination vor.

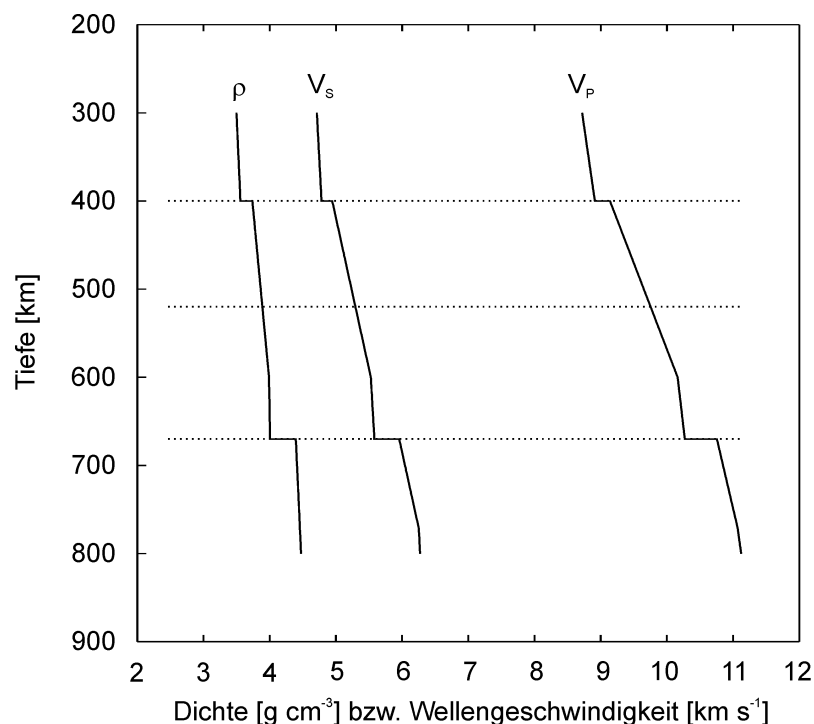


Abb. 2.1 Dichte (ρ) und Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Scherwellen (V_s) und Kompressionswellen (V_p) in Abhängigkeit von der Erdtiefe; berechnet nach dem „Preliminary Earth“-Modell (PREM, Dziewonski und Anderson, 1981).

Die beobachtete Diskontinuität in den Wellenausbreitungsgeschwindigkeiten in 410 km Tiefe kann entsprechend den experimentellen Daten mit der Phasentransformation von Olivin in die dichter gepackte spinellartige Wadsleyit-Struktur erklärt werden (Katsura und Ito, 1989; Akaogi et al., 1989; Morishima et al., 1994), die schwächere Diskontinuität bei 520 km ist vermutlich auf die Transformation von Wadsleyit in Ringwoodit mit Spinellstruktur zurückzuführen (Gaherty et al., 1996). Die Diskontinuität in 660 km Tiefe, welche den Übergang zum Unteren Erdmantel kennzeichnet, wird im wesentlichen auf die Bildung von Magnesiumsilikat-Perowskit und Magnesiowüstit zurückgeführt (z.B. Liu 1975, 1976; Katsura & Ito, 1989).

Die jeweiligen zu vermutenden Phasenanteile der unteren Übergangszone sowie des Unteren Mantels sind für eine pyrolitische Mantelzusammensetzung in Abbildung 2.2 dargestellt. Calciumsilikat-Perowskit kann demnach durch Entmischung einer CaSiO_3 -Komponente aus einem majorithaltigen Granat gebildet werden. Auch wenn er in peridotitischen Zusammensetzungen mit nur ca. 6 Gew% auftritt (z.B. Irifune, 1994; Hirose, 2002), so stellt er doch eine wichtige Phase der tieferen Übergangszone und des Unteren Erdmantels dar: Zum einen ist die Calcium-Löslichkeit in anderen Mantelmineralen aufgrund des relativ großen Ionenradius von Calcium stark beschränkt (ca. 1% in MgSiO_3 -Perowskit; Irifune, 1994), weshalb Calciumsilikat-Perowskit eine separate Calciumphase des Mantels darstellt. Zum anderen ist Calciumsilikat-Perowskit ein wichtiger Träger von Spurenelementen im Mantel, so dass dessen Löslichkeit in partiellen Schmelzen des Mantels erheblichen Einfluss auf deren Spurenelementgehalte hat (Taura et al., 2001; Corgne und Wood, 2002; Hirose und Fei, 2002). In subduzierten Platten mit MORB-Zusammensetzung kann Calciumsilikat-Perowskit aufgrund der calciumreicheren Gesamtzusammensetzung sogar Anteile bis über 20 Gew% bilden (z.B. Hirose und Fei, 2002), wodurch Calciumsilikat-Perowskit neben den oben genannten Eigenschaften auch einen wesentlichen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der subduzierten Platten besitzt.

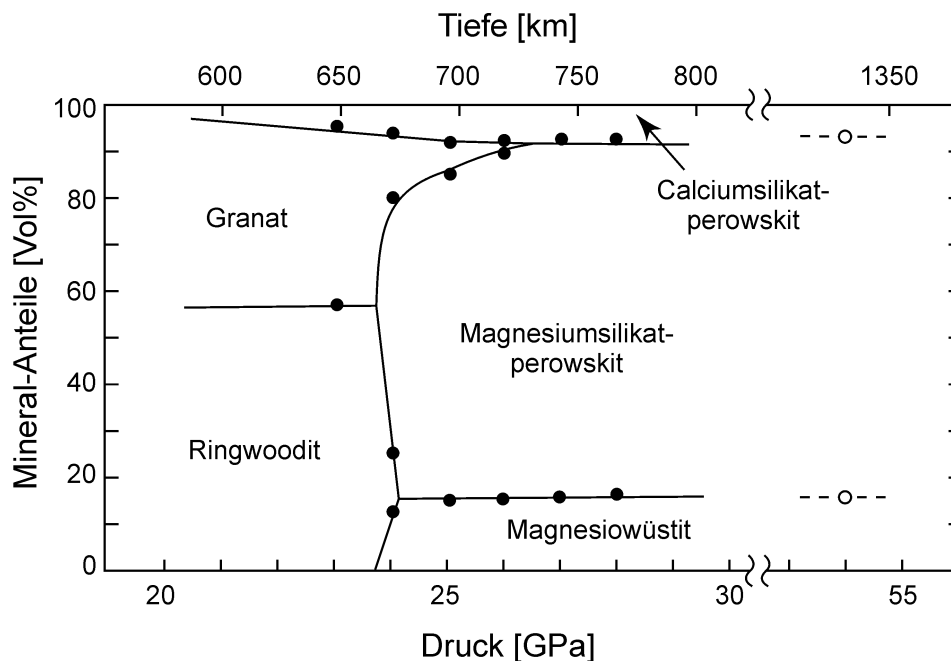


Abb. 2.2 Auf der Grundlage von Hochdruck- Hochtemperaturexperimenten ermittelte Mineral-Anteile eines pyrolitischen Erdmantels in Abhängigkeit von der Erdtiefe bzw. des Drucks (Irifune, 1994).

Die Wirtsminerale dreiwertiger Kationen im Erdmantel, insbesondere von Aluminium und dreiwertigem Eisen, sind ausführlich diskutiert worden. In einer Vielzahl von Studien sind verschiedene mögliche Strukturtypen vorgeschlagen worden, welche bei den entsprechenden *P-T*-Bedingungen des Erdmantels stabil sind, wie zum Beispiel Al_2SiO_5 mit V_3O_5 -Struktur (Ahmed-Zaïd und Madon, 1991, 1995) oder $(\text{Ca,Mg})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ mit Hollandit-Struktur (Madon et al., 1989). Neuere Experimente auf MORB-Zusammensetzung zeigen jedoch, dass in subduzierten Platten der höhere Anteil an dreiwertigen Kationen tatsächlich zu der Bildung der drei verschiedenen aluminiumreichen Phasen CF, NAL und CAS führt (Hirose und Fei, 2002). Bei der CF-Phase handelt es sich um natriumreiche Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{NaAlSiO}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ mit Calciumferrit-Struktur (Irifune und Ringwood, 1993; Kesson et al., 1994; Ono et al., 2001). Die NAL-Phase ist gleichzeitig ein wichtiges Wirtsmineral für Kalium im Erdmantel und besitzt hexagonale Symmetrie und eine komplexe chemische Formel von $(\text{Na,K,Ca})_1(\text{Mg,Fe}^{2+})_2(\text{Al,Fe}^{3+},\text{Si})_{5,5-6,0}\text{O}_{12}$ (Miyajima et al., 2001). Sie ist vermutlich identisch mit hexagonalen Phasen, welche von Kesson et al. (1994), Gasparik et al. (2000) und Miura et al. (2000) beschrieben worden sind, sowie den von Wang und Takahashi (2000) benannten K-Phasen II und III. Die CAS-Phase ist ein calciumhaltiges Aluminiumsilikat mit einer chemischen Zusammensetzung von annähernd $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ (Irifune et al., 1994; Gautron et al., 1997). Auf der anderen Seite haben Experimente gezeigt, dass bei peridotitischer Zusammensetzung ausreichende Gehalte an dreiwertigen Kationen in Magnesiumsilikat-Perowskit eingebaut werden können, so dass innerhalb eines peridotitischen Mantels keine Bildung separater aluminiumhaltiger Phasen zu vermuten ist (z.B. Irifune, 1994). Jedoch beeinflussen selbst geringe Gehalte an dreiwertigen Kationen erheblich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Magnesiumsilikat-Perowskit, weshalb eine genaue Kenntnis über den Gehalt und die Auswirkungen der dreiwertigen Kationen auf Magnesiumsilikat-Perowskit als auch Calciumsilikat-Perowskit entscheidend für ein besseres Verständnis des Erdmantels beiträgt.

2.1. Besonderheiten der Perowskitstruktur

2.1.1. Stöchiometrische Perowskitstrukturen

All die vielen in der Literatur beschriebenen Perowskitstrukturen sowie deren Derivate (z.B. Mitchell, 2002) lassen sich prinzipiell auf das einfache Bauprinzip der idealen Perowskitstruktur zurückführen, d.h. des Aristotyps. Bei diesem Strukturtyp mit der allgemeinen Stöchiometrie ABX_3 handelt es sich um eckenverknüpfte BX_6 -Oktaeder, deren Zentren an den Ecken einer kubischen Einheitszelle positioniert sind, während das größere A-Kation mittig, in der verbleibenden Lücke dieser Einheitszelle sitzt und folglich 12-fach koordiniert ist (s. Abb. 2.3a). Zusammen mit dem A-Kation bilden die X-Anionen eine kubisch dichteste Kugelpackung, in welcher jene Oktaederlücken, die ausschließlich von X-Anionen umgeben sind, mit B-Kationen besetzt werden. Aufgrund dieser hochsymmetrischen Atomanordnung entspricht die Symmetrie des Aristotyps der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Ein bekannter Vertreter dieser kubischen Perowskite ist $SrTiO_3$. Die ideale Ionengröße lässt sich leicht anhand geometrischer Betrachtungen errechnen, die A-Kationen sollten demnach dieselbe Größe wie die X-Anionen besitzen, während der Abstand A - X um $\sqrt{2}$ größer sein sollte, als der Abstand B - X.

Allerdings ist die Perowskitstruktur extrem tolerant, was Abweichungen von dieser idealen Ionengröße betrifft, da solche Abweichungen leicht durch Verkippen und Verzerrungen der Koordinationspolyeder und daraus bedingten Verschiebungen von Ionen aus ihrer idealen Position ausgeglichen werden können. Darüber hinaus können Kationen mit abweichender Wertigkeit durch eine gekoppelte heterovalente Substitution oder Leerstellen ausgeglichen werden, weshalb theoretisch weit über die Hälfte aller Elemente des Periodensystems in irgendwelche Perowskite eingebaut werden können. Als ein Maß für eine Abweichung von der idealen Ionengröße hat Goldschmidt (1926) den Toleranzfaktor $t = (A + X)/\sqrt{2} (B + X)$ eingeführt, wobei die Parameter den Radien der gleichlautenden Ionen entsprechen. Nomenklaturen, welche die möglichen Arten von unterschiedlichen Oktaederverkippen und die daraus resultierenden Symmetrierniedrigungen beschreiben, gehen im wesentlichen auf Glazer (1972, 1975) zurück. Diese bestehen aus der Angabe dreier Winkel, welche die Verkippen der Oktaeder um ihre vierzähligen Achsen entsprechend der Reihenfolge der orthogonalen Achsen [100], [010] und [001] des kubischen Aristotyps beschreibt. Ein hochgestelltes + bzw. – gibt an, ob die Verkippen der benachbarten Schicht entlang der betreffenden Richtung den selben Drehsinn (+), oder einen entgegengesetzten Drehsinn (–) besitzt. Eine etwas abweichende und seltener verwendete Notation geht auf Aleksandrov

(1976) zurück, anhand derer er zusätzlich ein Schema möglicher Phasentransformationen in Abhängigkeit der jeweils resultierenden Raumgruppen aufgestellt hat. Der Zusammenhang zwischen möglichen Oktaederverkippungen und den daraus resultierenden Raumgruppen sowie von möglichen Phasentransformationen ist später anhand gruppen-theoretischer Überlegungen von Howard und Stokes (1998) überarbeitet worden. Sie konnten zeigen, dass manche der von Glazer (1972) oder Aleksandrov (1976) aufgeführten Kombinationen von Oktaederverkippungen eine höhere Symmetrie besitzen, als durch die entsprechende Raumgruppe festgelegt ist. Dadurch reduziert sich die Anzahl unterschiedlicher Oktaederverkippungen auf 15 mögliche Strukturtypen, gleichzeitig sind die Beziehungen zwischen Ober- und Untergruppen in Abhängigkeit der Oktaederverkippung aufgezeigt. Thomas (1998) hat empirisch, anhand einer komplizierten, aber für alle Raumgruppen gültigen Parametrisierung, eine Ableitung der jeweiligen Oktaederverkippung bzw. Strukturverzerrung aus dem Verhältnis der Volumen der A- bzw. B-Koordinationspolyeder aufgestellt, welche angeblich als Startparameter für eine entsprechende Strukturverfeinerung von ABX_3 Perowskiten herangezogen werden können. Ein typisches und bereits ausführlich untersuchtes Beispiel für eine Perowskitstruktur mit verkippten Oktaedern, stellt der Perowskit *sensu strictu* $CaTiO_3$ dar. Bei Raumbedingungen besitzt er die Raumgruppe $Pbnm$ und eine signifikante Verkippung der Oktaeder, welche nach der Glazer-Notation als $a^-a^-c^+$ beschrieben wird (Glazer, 1972). Hierbei handelt es sich um dasselbe Schema der Oktaederverkippung, wie es z.B. auch die Magnesiumsilikat-Perowskite des Erdmantels bei hohen Drücken und Temperaturen besitzen (Ross und Hazen, 1990; Fiquet et al., 2000). Eine zunehmende Verringerung der Oktaederverkippung mit steigender Temperatur führt in $CaTiO_3$ Perowskit zu sukzessiven Phasentransformationen von $Pbnm$ über $Cmcm$ und $I4mcm$ nach $Pm\bar{3}m$ (z.B. Redfern, 1996; Kennedy et al., 1999).

Rhomboedrische Perowskite entstehen durch eine Oktaederverkippung, welche nach der Notation von Glazer (1972) als $a^-a^-a^-$ beschrieben wird, und welche einer sukzessiven Verdrehung der Oktaeder um ihre dreizählige Achse entspricht, oder durch eine Verzerrung der Kationenumgebung bzw. Verschiebung von Kationen entlang der dreizähligen Achse. Entlang dieser dreizähligen Achse, welche in der hexagonalen Aufstellung der c-Achse entspricht, wechseln daher Ebenen mit B-Kationen mit Ebenen der Sauerstoffe und A-Kationen ab, so dass jeweils drei Sauerstoffe oberhalb und unterhalb eines B-Kations eine oktaedrische Koordination bilden und die größeren A-Kationen auf den dreizähligen Achsen innerhalb der Lücken in den Sauerstoffebenen liegen (Abb. 2.3). Im Fall einer rhomboedrischen Raumgruppe mit Spiegelebenen ($R\bar{3}m$, $R3m$) entspricht die Abfolge von drei

Oktaederlagen entlang der dreizähligen Achse genau dem Inhalt einer Einheitszelle (als Folge von dreizähligen Schraubenachsen zwischen den dreizähligen Achsen), wobei die Spiegelebene keine Drehung der Oktaeder um ihre dreizählige Achse erlaubt. Eine entsprechende Rotation der Oktaeder führt zu einer Verdopplung der Einheitszelle und einer der häufigen Raumgruppen $R\bar{3}c$ oder $R3c$ (z.B. Megaw und Darlington, 1975). Eine Beziehung des rhomboedrischen Drehwinkels ω der Oktaeder, möglichen Verzerrungen und dem Volumen der A- bzw. B- Koordinationspolyeder, ist von Thomas und Beitollahi (1994) und Thomas (1996) beschrieben. Einen relativ typischen Vertreter der rhomboedrischen Perowskite stellt z.B. LaAlO_3 dar (Geller und Bala, 1956; Howard et al., 2000). Eine Verdrehung der Oktaeder um je 30° entlang der dreizähligen Achse führt zur verwandten LiNbO_3 -Struktur (Megaw, 1968), welche eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit ausschließlich oktaedrisch koordinierten A-Kationen besitzt und zusammen mit der Ilmenit-Struktur (FeTiO_3) einen geordneten Vertreter der Korundstruktur ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) darstellt.

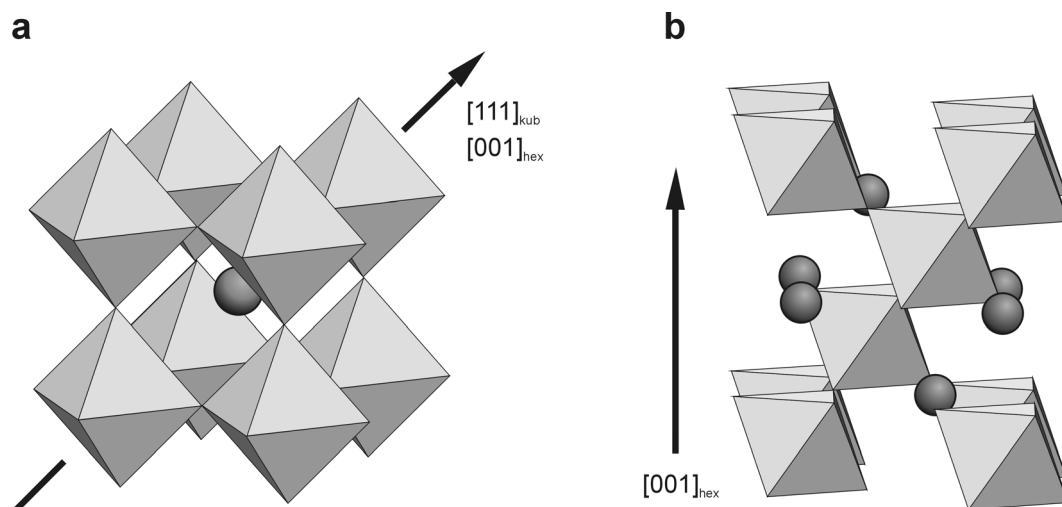


Abb. 2.3 **a** Ideale Perowskitstruktur (Aristotyp), bestehend aus eckenverknüpften oktaedrisch koordinierten B-Kationen im Ursprung der Einheitszelle und einem größeren A-Kation in der Mitte der Einheitszelle. **b** Selbige Struktur in hexagonaler Aufstellung. Die B-Kationen und Anionen sind als *Koordinationspolyeder* gezeichnet, die A-Kationen als *Kugeln*.

Neben der für Perowskite typischen kubisch dichtesten Kugelpackung kommt es teilweise auch entlang einer dreizähligen Achse zu geordneten Stapelfolgen von Lagen mit kubisch dichtester Kugelpackung und Lagen mit hexagonal dichtester Kugelpackung, wobei letztere durch flächenverknüpfte Oktaeder charakterisiert sind. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Strukturen mit Perowskitstrukturen hinsichtlich vieler ihrer Eigenschaften werden sie häufig

als Hexagonale Perowskite bezeichnet, auch wenn es sich hierbei strenggenommen nicht um eine Perowskitstruktur handelt. Eine rein hexagonal dichteste Kugelpackung mit nur flächenverknüpften Oktaedern würde aus einer Abfolge von zwei Oktaederlagen bestehen und eine hexagonale Symmetrie besitzen. Entsprechend der Vielzahl möglicher Stapelfolgen von Lagen mit kubisch und hexagonal dichtesten Kugelpackungen können viele unterschiedliche Strukturen mit hexagonaler oder rhomboedrischer Symmetrie gebildet werden, welche am besten hinsichtlich ihrer Abfolge von kubisch und hexagonal dichtest gepackten Lagen gegliedert werden. Auch wenn die Ursachen für die Bildung einer bestimmten Struktur der Hexagonalen Perowskite nicht allgemein angegeben werden können, so geben z.B. die verschiedenen Polytypen von BaRuO_3 Hinweise (Longo und Kafalas, 1968; Hong und Sleight, 1997), dass mit zunehmendem Druck Strukturen mit zunehmend höherem Anteil an eckenverknüpften Lagen (kubisch dichteste Packung) bevorzugt werden.

2.1.2. Perowskitstrukturen mit Leerstellen

Eine weitere Besonderheit der Perowskitstruktur stellt neben der möglichen Existenz von Kationenleerstellen, wie sie z.B. von den sog. Wolframbronzen her bekannt sind und hier nicht näher vorgestellt werden sollen, die mögliche Existenz von Anionenleerstellen in der Struktur dar. Im Fall von Oxiden handelt es sich hierbei um Sauerstoffleerstellen, welche entweder ungeordnet in der Struktur verteilt sein können, oder geordnet in der Struktur vorliegen. Durch den Austausch von Kationen mit niedrigeren Valenzzahlen, wie z.B. von vierwertigen durch dreiwertige Kationen, oder durch eine Änderung der Sauerstoff fugazität während der Synthese von Perowskiten mit Kationen, welche mehrere Oxidationsstufen besitzen können, lassen sich teilweise Mischkristalle mit variablen Sauerstoffgehalten synthetisieren. Während relativ geringe Gehalte an Sauerstoffdefekten häufig weitgehend ungeordnet in der Struktur verteilt sind, erfolgt mit zunehmendem Gehalt an Sauerstoffleerstellen eine Ordnung dieser Defekte, wie sie z.B. ausführlich in dem System $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ von Becerro et al. (2000) beschrieben worden ist.

Hohe Gehalte an Sauerstoffdefekten werden bei niedrigen Temperaturen häufig geordnet innerhalb der Perowskitstruktur eingebaut. Einer der bekanntesten Vertreter solcher Defektperowskite ist die Brownmillerit-Struktur (Colville und Geller, 1971), welche nach dem Mineral Brownmillerit mit intermediären $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ Zusammensetzungen benannt ist. Bei der Brownmillerit-Struktur resultiert die systematische Ordnung von Sauerstoffleerstellen entlang pseudokubischer $[101]$ -Richtungen innerhalb jeder zweiten Oktaederlage senkrecht der pseudokubischen b -Richtung in einer abwechselnden Anordnung von

oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Lagen (Abb. 2.4a), wobei die Anzahl an Sauerstoffen im Vergleich zu der Perowskitstruktur um $1/6$ vermindert ist. Der systematische Austausch von dreiwertigen durch vierwertige Kationen, wie er z.B. durch den Einbau einer CaTiO_3 -Komponente erreicht werden kann (Becerro et al., 1999), führt zur Bildung separater Derivate der Brownmillerit-Struktur, in welchen sich die Anzahl der Oktaederlagen zwischen den Tetraederlagen um jeweils eins erhöht (Abb 2.4b, c).

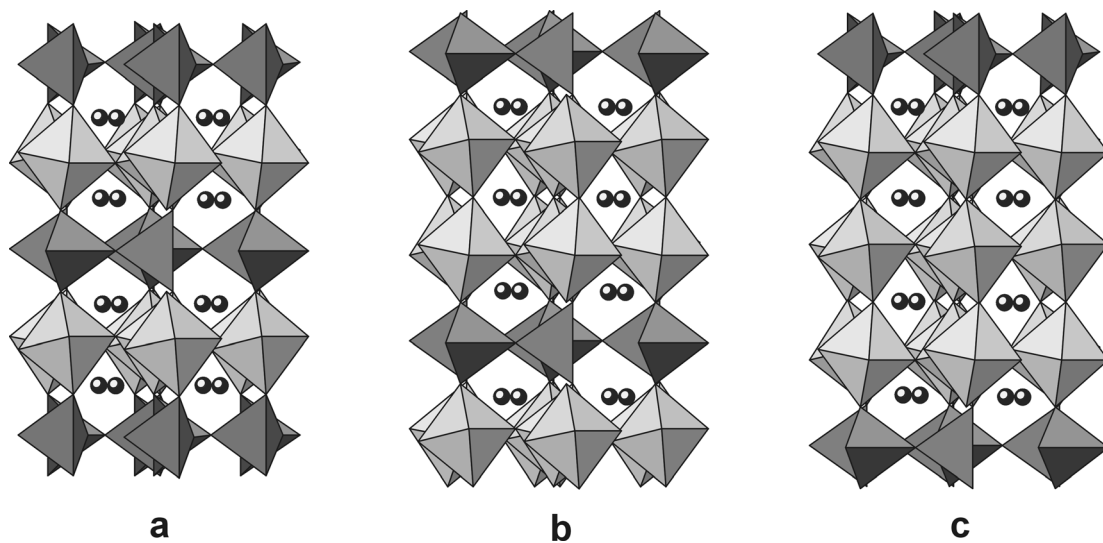


Abb. 2.4 Brownmillerit-Struktur und deren geordnete Derivate, mit Blickrichtung ca. entlang der $[10\bar{1}]$ -Richtung. Die durch eine Ordnung der Sauerstoffleerstellen gebildeten Tetraederlagen sind *dunkler* gezeichnet. **a** Brownmillerit-Struktur (z.B.: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; Bertaut et al., 1959) **b** geordnetes Derivat der Brownmillerit-Struktur mit je zwei Oktaederlagen zwischen den Tetraederlagen (z.B.: $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$; Rodriguez-Carvajal et al., 1989) **c** geordnetes Derivat der Brownmillerit-Struktur mit je drei Oktaederlagen zwischen den Tetraederlagen (z.B. $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$; Hovmöller et al., 1988).

Je nach bevorzugter elektronischer Konfiguration der B-Kationen können neben tetraedrisch koordinierten Defektlagen aber auch Defektperowskite mit tetragonal pyramidal koordinierten B-Kationen gebildet werden, wie in $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, wo systematisch $1/6$ der Sauerstoffpositionen innerhalb jeder Oktaederlage unbesetzt bleibt, oder anhand einer vollständigen Ordnung von Sauerstoffleerstellen innerhalb pseudokubischer $[001]$ -Ebenen, wie sie in einer großen Anzahl von kupferhaltigen Hochtemperatursupraleitern mit angrenzenden CuO_5 -Polyedern vorhanden sind. Quadratisch planare Konfigurationen sind dagegen z.B. von nickelhaltigen Defektperowskiten bekannt (z.B. $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, Gonzales-Calbert et al., 1989; Alonso und Martinez-Lope, 1996). Darüber hinaus existieren Strukturen, in welchen stöchiometrische Perowskitlagen mit Lagen eines anderen Strukturtyps mit abweichender Stöchiometrie abwechseln. Als

Beispiel seien die Ruddlesden-Popper Phasen erwähnt, bei welchen auf eine variable Anzahl von ABX_3 -Lagen mit Perowskitstruktur eine AX-Lage mit Kochsalzstruktur folgt (Ruddlesden und Popper, 1958; Beznosikov und Aleksandrov, 2000).

Während in all diesen Defektperowskiten eine Ordnung von Sauerstoffdefekten entlang einer der Basisvektoren des Aristotyps erfolgt, werden weniger häufig auch rhomboedrische Defektperowskite beschrieben, in welchen Sauerstoffleerstellen um eine dreizählige Symmetrie angeordnet sind. Allerdings handelt es sich hierbei üblicherweise um Derivate der sog. Hexagonalen Perowskite. Die Sauerstoffleerstellen dieser Strukturen befinden sich häufig ungeordnet auf eine der drei möglichen Sauerstoffpositionen zwischen zwei flächenverknüpften Oktaedern verteilt, wie z.B. in der Hochtemperaturform von α - Ba_2ScAlO_5 (Antipov et al, 1990). Dagegen ordnen sich diese in der Tieftemperaturform von β - Ba_2ScAlO_5 derart (Shpanchenko et al., 1990), dass die Existenz zweier Sauerstoffleerstellen zwischen flächenverknüpften Oktaedern, diese zu spitzenverknüpften Tetraeder werden lässt, während sich gleichzeitig der Anteil an eckenverknüpften Oktaederlagen ohne Sauerstoffdefekte erhöht, um die gegebene Stöchiometrie einzuhalten (Abb. 2.5). Betrachtet man dabei die Kationenpositionen sowie die unveränderten Positionen der äußeren sechs Sauerstoffe der Defektlage, so bleibt der hexagonale Charakter dieser Lagen weitgehend erhalten.

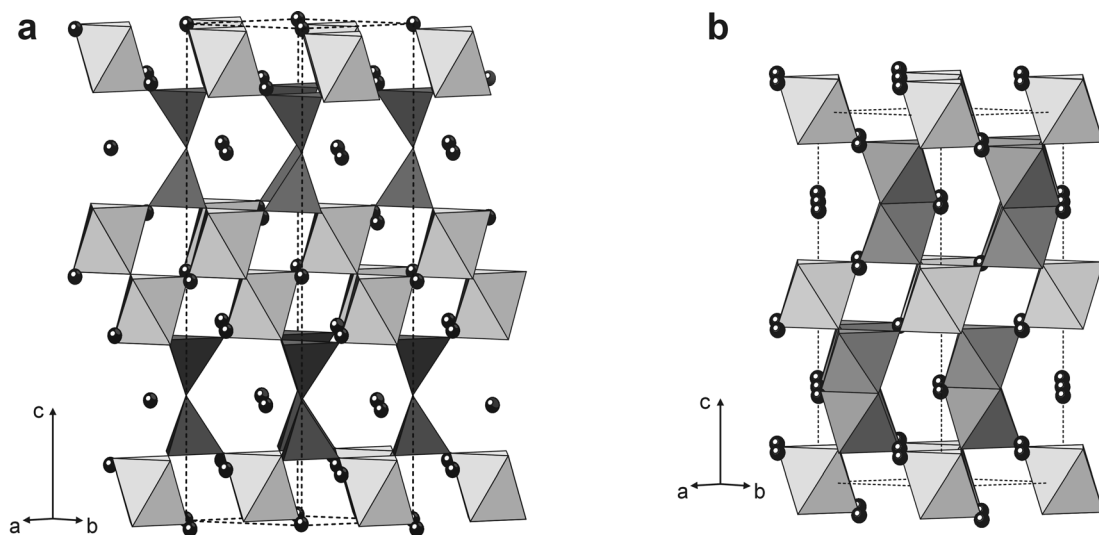


Abb. 2.5 Kristallstrukturen von **a** der Tieftemperaturmodifikation β - Ba_2ScAlO_5 (Shpanchenko et al., 1990) und **b** der Hochtemperaturmodifikation α - Ba_2ScAlO_5 (Antipov et al., 1990). An die Sauerstoffdefektlagen angrenzende Koordinationspolyeder sind *dunkler* gezeichnet. In β - Ba_2ScAlO_5 führt die vollständige Ordnung von Sauerstoffleerstellen zur Bildung von spitzenverknüpften Doppeltetraederlagen, während in der Hochtemperaturmodifikation von α - Ba_2ScAlO_5 eine Sauerstoffleerstelle statistisch auf drei mögliche Sauerstoffpositionen zwischen zwei flächenverknüpften Oktaedern verteilt ist.

Eine vollständige Ordnung von Sauerstoffdefekten zwischen zwei Lagen eckenverknüpfter Oktaeder, wie sie in der Perowskitstruktur einer kubisch dichtesten Kugelpackung entsprechen, führt dagegen zur Ausbildung zweier auf Lücke stehender Tetraeder, welche nicht direkt verknüpft, sondern nur über A-Kationen verbunden sind. Als Beispiel solcher Defektlagen sei die Struktur von $\text{BaVO}_{2,8}$ (Liu und Greedan, 1994) genannt. Allerdings handelt es sich auch hierbei um ein Derivat der Hexagonalen Perowskite, da die Oktaeder zwischen den Defektschichten flächenverknüpft sind (Abb. 2.6).

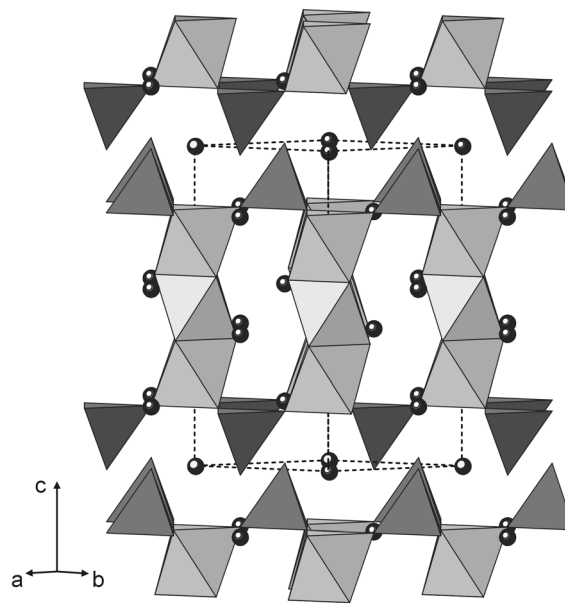


Abb. 2.6 Kristallstruktur von $\text{BaVO}_{2,8}$ (Liu und Greedan, 1994). An die Sauerstoffdefektlagen angrenzende Koordinationspolyeder sind *dunkler* gezeichnet. Die vollständige Ordnung von Sauerstoffdefekten innerhalb von Lagen mit einer ansonsten kubisch dichtesten Packung führt in $\text{BaVO}_{2,8}$ zur Bildung von Doppeltetraederlagen ohne direkte Verknüpfung. Die dazwischenliegenden Oktaederlagen zeigen eine hexagonal dichteste Packung.

2.2. Mögliche Einbaumechanismen dreiwertiger Kationen in Perowskite des Erdmantels und deren Auswirkungen

Der Einbau dreiwertiger Kationen in Silikat-Perowskite des Erdmantels hat in den letzten Jahren erhebliche Aufmerksamkeit auf sich gelenkt (z.B. Navrotsky, 1999), da diese in peridotitischen Zusammensetzungen das wesentlichste Wirtsmineral für dreiwertige Kationen darstellen (z.B. Irifune, 1994). Gleichzeitig hängen die physikalischen Eigenschaften der Silikat-Perowskite deutlich von deren Gehalten an dreiwertigen Kationen ab. Experimentelle Studien an Magnesiumsilikat-Perowskit haben gezeigt, dass dieser neben zweiwertigem Eisen auch erhebliche Gehalte an dreiwertigem Eisen einbauen kann, falls dies zusammen mit hohen Gehalten an Aluminium erfolgt (McCammon, 1997; Frost und Langenhorst, 2002). Genauere Untersuchungen des Austauschmechanismus haben ergeben, dass dreiwertige Kationen in Magnesiumsilikat-Perowskit sowohl über eine gekoppelte Substitution, als auch über einen Defektmechanismus eingebaut werden (McCammon, 1998; Lauterbach et al., 2000). Bei der gekoppelten Substitution wird ein zweiwertiges Magnesium-Kation und ein vierwertiges Silizium-Kation durch zwei dreiwertige Kationen ersetzt. Dagegen führt bei dem Defektmechanismus der Austausch zweier vierwertiger Silizium-Kationen durch zwei dreiwertige Kationen zur Bildung einer Sauerstoffleerstelle um Ladungsneutralität zu gewährleisten.

Insbesondere die Bildung solcher Sauerstoffdefekte durch den Defektmechanismus hat selbst bei relativ geringen Anteilen bereits einen drastischen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Perowskite und damit Rückwirkung auf die Interpretation geophysikalischer Daten über das Erdinnere. So steigt zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit in $(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Al})\text{O}_3$ Perowskiten, welche ca. 3 Gew% Aluminium enthalten, um einen Faktor von ca. 3,5 gegenüber aluminiumfreien Perowskiten (Xu et al., 1998) an und ist zumindest teilweise auf ionische Leitfähigkeit zurückzuführen (Xu und McCammon, 2002). Ionische Leitfähigkeit ist zusätzlich auch in Natrium-dotierten Magnesiumsilikat-Perowskiten (Dobson, 2003) und in Defektperowskiten des Modellsystems $\text{Ca}(\text{Ti,Fe}^{3+})\text{O}_{3-\delta}$ (Marion et al., 1999) nachgewiesen worden. Ein erheblicher Einfluss von Sauerstoffdefekten ist auch auf die Kompressibilität von $(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Al})\text{O}_{3-\delta}$ -Perowskiten zu erwarten, auch wenn diesbezüglich unterschiedliche Studien zu stark abweichenden Ergebnissen kommen (z.B. Andrault et al., 2001; Daniel et al., 2001; Zhang und Weidner, 1999). Dies ist jedoch vermutlich in Schwierigkeiten mit der genauen Charakterisierung des jeweils vorherrschenden Austauschmechanismus begründet. Brodholt (2000) hat jedoch anhand molekül-dynamischer

Berechnungen eine deutlich erhöhte Kompressibilität für Magnesiumsilikat-Perowskite prognostiziert, falls Aluminium über den Defektmechanismus eingebaut wird, während eine gekoppelte Substitution angeblich zu keiner wesentlichen Änderung in der Kompressibilität führt. Die Möglichkeit, dass in Magnesiumsilikat-Perowskiten des Erdmantels gekoppelt mit einem Einbau von Aluminium hohe Anteile des Eisengehaltes in dreiwertigem Zustand eingebaut werden, hat zudem wichtige Auswirkungen auf die im Erdmantel zu erwartende Sauerstofffugazität (McCammon, 1997). Außerdem erleichtert die Existenz von Sauerstoffdefekten in Perowskiten möglicherweise die Aufnahme von Wasser in die Perowskitstruktur. Im Gegensatz zu Magnesiumsilikat-Perowskit erscheint der Einbau dreiwertiger Kationen in Calciumsilikat-Perowskit über den Defektmechanismus eher noch begünstigt zu sein, da eine Besetzung des relativ großen Calcium-Platzes mit einem demgegenüber relativ kleineren dreiwertigen Kation, wie es bei der gekoppelten Substitution notwendig wäre, vergleichsweise ungünstiger ist. Die damit verbundenen höheren Gehalte an Sauerstoffdefekten könnten daher möglicherweise zu einer Ordnung dieser Defekte führen. Eine solche Ordnung von Sauerstoffdefekten tritt z.B. in dem System $\text{CaTiO}_3 - \text{CaFeO}_{2,5}$ auf, welches aufgrund seiner ähnlichen kristallchemischen Eigenschaften als Modellsystem für die Perowskite des Erdmantels bei hohen Drücken verwendet worden ist. Untersuchungen des Ordnungsprozesses in diesem Modellsystem haben ergeben, dass in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung bereits bei relativ geringen Anteilen an Sauerstoffdefekten (ca. 15 - 40 mol% $\text{CaFeO}_{2,5}$) eine partielle Ordnung von Sauerstoffdefekten entlang der selben Richtung wie in Brownmillerit-Strukturen einsetzt, diese jedoch in verschiedenen Domänen unterschiedlich orientiert sind sowie auch untereinander noch keine vollständige Fernordnung aufweisen (Becerro et al., 2000). Erst ab einem $\text{CaFeO}_{2,5}$ -Gehalt von 50 mol% bilden sich diskrete Phasen mit vollständig geordneten Defektlagen analog der Brownmillerit-Struktur, welche sich nur hinsichtlich der Anzahl von Oktaederlagen zwischen diesen Defektlagen unterscheiden (s. Abb. 2.4). Die einsetzende Ordnung der Sauerstoffdefekte beeinflusst wiederum erheblich die physikalischen Eigenschaften. Die Ordnung der Sauerstoffdefekte in dem genannten Beispiel ist mit einem Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit um mehr als eine Größenordnung verbunden, außerdem sind Anisotropieeffekte zu erwarten.

2.3. Zielsetzung dieser Arbeit

Über den Einbau dreiwertiger Kationen speziell in Calciumsilikat-Perowskit ist dagegen erst relativ wenig bekannt. Einige Studien an den Calciumgranaten Grossular (Yusa et al., 1995; Takafuji et al., 2002) und Andradit (Wang und Yagi, 1998; Wang et al., 1999) haben gezeigt, dass diese bei Drücken oberhalb von ca. 20 GPa und Temperaturen von 1000°-1600°C in Phasen mit Perowskitstruktur umgewandelt werden können. Während der Dekompression amorphisieren diese Perowskite jedoch ähnlich dem reinem Endglied CaSiO_3 -Perowskit, weshalb alle Beobachtungen nur in situ durchgeführt werden können und noch keine strukturellen Daten über eine eventuelle Ordnung dreiwertiger Kationen vorliegen. Aufgrund der vorgegebenen Stöchiometrie von Granat wird der Einbau von Aluminium bzw. dreiwertigem Eisen in diesen Perowskiten jedoch über eine gekoppelte Substitution erfolgen. Allerdings ist bei den aluminiumhaltigen Perowskiten fraglich, inwieweit es sich hierbei wirklich um thermodynamisch stabile oder um metastabile Reaktionsprodukte handelt. Zum einen erscheint die Substitution großer Anteile von Calcium auf dem Dodekaederplatz durch das erheblich kleinere Aluminium als fragwürdig, zum anderen vermuten Takafuji et al. (2002) aufgrund experimenteller Beobachtungen, dass bei den P - T -Bedingungen der Übergangszone maximal 6 mol% Aluminium in Calciumsilikat-Perowskit eingebaut werden können. Höhere Aluminiumgehalte führen in ihren Experimenten zu einer trägen Entmischung von Al_2O_3 , bzw. bei nicht ausreichender Synthesezeit oder relativ niedriger Temperatur (1000°-1400°C) zur Bildung von Perowskiten mit metastabil überhöhten Aluminiumgehalten bis hin zu Perowskiten mit Grossular-Stöchiometrie, wie sie von Yusa et al. (1995) in Diamantstempelzellen synthetisiert worden sind.

Der Einbau dreiwertiger Kationen in CaSiO_3 -Perowskit mittels Defektmechanismus ist dagegen bislang nur aus einer Studie bekannt. Fitz Gerald und Ringwood (1991) berichten von der Synthese eines rhomboedrischen Defektperowskits mit $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$ Stöchiometrie. Aufgrund von Untersuchungen mittels Pulverdiffraktometrie und Elektronenbeugung schließen sie auf die Existenz einer geordneten 5-fachen Überstruktur entlang der pseudokubischen [111]-Richtung, ohne jedoch genauere Angaben über die strukturellen Eigenschaften dieser Phase oder ihrem Stabilitätsfeld machen zu können. Allerdings vermuten sie, dass diese Phase wegen ihrer relativ geringen berechneten Dichte von $3,64 \text{ g cm}^{-3}$ nicht in erheblichen Mengen im Unteren Erdmantel auftreten kann, falls diese Phase nicht anomal stark komprimierbar ist. Die Synthese dieser Phase wird jedoch von Fitz Gerald und Ringwood (1991) als Hinweis gesehen, dass über den Defektmechanismus auch im

Erdmantel erhebliche Mengen an Aluminium in CaSiO_3 -Perowskit eingebaut werden können. Von anderen Autoren wird diese Phase daher häufig als potentielles Wirtsmineral für dreiwertige Kationen im Erdmantel zitiert. Analysen von Calciumsilikat-Perowskiten, welche mit Hilfe von Hochdruck- Hochtemperaturexperimenten aus peridotitischen oder MORB-Ausgangszusammensetzungen synthetisiert worden sind, zeigen allerdings grundsätzlich eine relativ eisen- bzw. aluminiumarme Zusammensetzung. Ebenso sind aus Diamanteinschlüssen, welche auf einen ehemaligen Calciumsilikat-Perowskit schließen lassen, bislang nur relativ reine Zusammensetzungen bekannt (z.B. Joswig et al., 1999; Stachel et al., 2000a, b).

Um genauere Angaben über die zu erwartenden Gehalte von dreiwertigen Kationen sowie den damit verbundenen Gehalten an Sauerstoffdefekten in CaSiO_3 -Perowskiten des Erdmantel machen zu können, sollen in dieser Arbeit der Einbau von dreiwertigem Eisen und Aluminium über den Defektmechanismus in CaSiO_3 -Perowskit näher untersucht werden. Dazu sollen die Phasenbeziehungen entlang der beiden pseudobinären Systeme $\text{CaSiO}_3 - \text{CaFeO}_{2,5}$ und $\text{CaSiO}_3 - \text{CaAlO}_{2,5}$ bei verschiedenen P - T -Bedingungen der Übergangszone und des oberen Bereichs des Unteren Mantels bestimmt werden. Daraus lassen sich vermutlich dann die maximalen Gehalte von dreiwertigem Eisen bzw. Aluminium abschätzen, welche unter Mischkristallbildung in reinem CaSiO_3 -Perowskit eingebaut werden können. Möglicherweise zusätzlich auftretende separate Defektperowskite, wie z.B. die von Fitz Gerald und Ringwood (1991) beschriebene $\text{Ca}_2\text{SiAlO}_{5,5}$ -Phase, sind möglichst weitgehend hinsichtlich ihrer Stabilität, als auch ihrer strukturellen Eigenschaften zu charakterisieren, wie z.B. anhand einer Ordnung bzw. Unordnung von Sauerstoffdefekten und Kationen oder der Beschreibung von Überstrukturen. Dabei kommt dem eisenhaltigen System eine besondere Bedeutung zu, da die strukturelle Rolle sowie der Oxidationsgrad von Eisen mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie ausführlich untersucht werden kann. Zusätzlich unterscheiden sich in der Röntgenbeugung die Streufaktoren von Eisen im Gegensatz zu Aluminium erheblich von jenen des Siliziums, so dass eine mögliche Überstruktur mit geordneten Sauerstoffdefekten sowie eine eventuelle Kationenordnung im eisenhaltigen System leichter zu bestimmen sein wird. Anschließend soll auf der Grundlage der Eigenschaften dieser Phasen eine Aussage über deren mögliches Auftreten im Erdmantel getroffen werden, sowie ihr eventueller Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Erdmantels prognostiziert werden.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Synthese der Hochdruck- Hochtemperaturproben

3.1.1. Ausgangsmaterialien für die Hochdrucksynthesen

Um möglichst vollständig reagierte und chemisch homogene Phasen während der Hochdruck-Hochtemperatursynthese zu erhalten, muss insbesondere bei Perowskitsynthesen auf ein ausreichend homogenes Ausgangsmaterial geachtet werden, da generell die Diffusionskoeffizienten für Perowskite sehr klein sind und somit eine anschließende Homogenisierung möglicherweise nicht innerhalb der gewählten Synthesezeit ablaufen würde.

Tab. 3.1 Übersicht der verwendeten Ausgangsmaterialien mit ihren chemischen Zusammensetzungen. Hochgestellte Buchstaben beziehen sich auf die in Tabelle 3.2 angegebenen Ausgangskemikalien.

Bezeichnung	x	Art	SiO ₂ [Gew.%]	R ₂ O ₃ [Gew.%]	CaO [Gew.%]
SF20O1	0,200	Oxid-Mix	40,01 ^b	13,32 ^b	46,68 ^c
SF20G1	0,200	Glas	40,015 ^a	13,298 ^a	46,687 ^a
SF40O1	0,400	Oxid-Mix	29,07 ^b	25,74 ^b	45,20 ^c
SF40O2	0,400	Oxid-Mix	29,14 ^c	25,71 ^b	40,63 ^c + 4,52 ^d
SF40G1	0,400	rekrist. Glas	29,056 ^b	25,743 ^b	45,201 ^b
SF40B1	0,400	Phasen-Mix	29,013 ^a	25,707 ^a	40,690 ^a + 4,069 ^d
SF60O1	0,600	Oxid-Mix	18,775 ^c	37,422 ^b	43,803 ^c
SF70O1	0,700	Oxid-Mix	13,864 ^c	42,999 ^b	43,137 ^c
SF85O1	0,850	Oxid-Mix	6,778 ^c	51,046 ^b	42,177 ^c
F100O1	1,000	Oxid-Mix	---	58,743 ^b	41,257 ^c
F100B1	1,000	Phasen-Mix	---	58,743 ^b	41,257 ^c
F100C1	1,000	Phasen-Mix	---	58,741 ^b	41,258 ^{a+c}
SA33G1	0,333	Glas	35,408 ^a	15,023 ^c	49,569 ^a
SA40G1	0,400	Glas	32,039 ^a	18,123 ^c	49,838 ^a
SA40X1	0,400	rekrist. Glas	32,039 ^a	18,123 ^c	49,838 ^a
SA45G1	0,450	Glas	29,488 ^a	20,471 ^c	50,040 ^a
SA50G1	0,500	Glas	26,917 ^a	22,839 ^c	50,244 ^a
SA50X1	0,500	rekrist. Glas	26,917 ^a	22,839 ^c	50,244 ^a
SA67G1	0,667	Glas	18,193 ^a	30,872 ^c	50,936 ^a

Anfängliche Versuche mit einer calcinierten stöchiometrischen Oxidmischung aus SiO₂, Fe₂O₃ und CaCO₃ (Ausgangsmaterialien: SF20O1, SF40O1,) zeigen im Hochdruck-Hochtemperaturprodukt erhebliche Anteile an amorphem CaSiO₃ und einem Calciumferrit.

Bei beiden Phasen handelt es sich um metastabile Produkte, die entweder schneller als die stabilen Phasen gebildet worden sind und während des Versuchs metastabil erhalten blieben oder sich bereits während der Calcinierung gebildet haben. Chemisch homogenere Ausgangsmaterialien konnten je nach Zusammensetzung durch unterschiedliche Methoden gewonnen werden. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die jeweilige Art und die chemische Zusammensetzung der einzelnen Ausgangsmaterialien. Der Hersteller, die Reinheit und Angaben über das Trocknen der verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Im folgenden werden sämtliche chemische Zusammensetzungen innerhalb der untersuchten Systeme CaSiO_3 - $\text{CaFeO}_{2,5}$ bzw. CaSiO_3 - $\text{CaAlO}_{2,5}$ als x = Molenbruch von $\text{CaFeO}_{2,5}$ bzw. $\text{CaAlO}_{2,5}$ beschrieben.

Tab. 3.2 Aufstellung der für die jeweiligen Ausgangsmaterialien verwendeten Chemikalien

Material	Reinheit [%]	Hersteller	Angaben zum Trocknen	
SiO_2^a	99,99	ChemPur	1000°-1200°C,	>15 h
SiO_2^b	99,9	ChemPur	1000°-1200°C,	>15 h
SiO_2^c	>99,8 (amorph)	Alfa Aesar Johnson Matthey	1000°-1200°C,	2-3 h
Fe_2O_3^a	99,99	Alfa Aesar Johnson Matthey	500°C,	>15 h
Fe_2O_3^b	99,9	Alfa Aesar Johnson Matthey	500°C,	>15 h
Al_2O_3^c	99,99	Aldrich Chemical Company	1000°-1200°C,	>15 h
CaCO_3^a	99,95	Alfa Aesar Johnson Matthey	500°C,	>15 h
CaCO_3^b	99,9	ChemPur	500°C,	>15 h
CaCO_3^c	reinst (>98,5)	Merck	500°C,	>15 h
$\text{Ca}(\text{OH})_2^d$	p.a. (>96%)	Merck	200°C, Vakuum,	>15 h
$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	99,9	ChemPur	---	---
$\text{FeCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	99	Ventron Alfa Produkte	---	---
ReO_2	99,9	Aldrich Chemical Company	---	---

3.1.1.1. Ausgangsmaterialien im System CaSiO_3 - $\text{CaFeO}_{2,5}$

Für die Zusammensetzung $x = 0,2$ konnte als Startmaterial ein reines Glas synthetisiert werden. Dazu ist eine stöchiometrische Mischung aus SiO_2 , Fe_2O_3 und CaCO_3 zuerst durch langsames Erhitzen auf 1100°C in einem Muffelofen calciniert und anschließend bei ca. 1630°C in einem $\text{Pt}_{95}\text{Au}_5$ - Tiegel geschmolzen worden. Nach 10 min ist die Temperatur auf ca. 1500°C (knapp oberhalb des Liquidus) gesenkt und weitere 20 min belassen worden, um eine möglichst oxidierte Schmelze zu erhalten. Anschließend ist die Schmelze mit dem Tiegel in kaltem Wasser zu einem Glas abgeschreckt worden, mit Hilfe von Wolframcarbid-Stempeln zerdrückt und in einem Achat-Mörser fein aufgemahlen worden. Nachfolgende

Untersuchungen zeigen, dass dieses Glas frei von kristallinen Einschlüssen sowie chemisch homogen ist und ca. 91% des Gesamteisengehaltes in dreiwertigem Zustand vorliegt.

Von der Zusammensetzung $x = 0,4$ kann kein Glas synthetisiert werden, da diese Zusammensetzung bereits während des Abschreckens teilweise kristallisiert. Für das Ausgangsmaterial SF40G1 ist daher die stöchiometrische und calcinierte Oxid-Mischung dreimal abwechselnd bei 1650°C geschmolzen und aufgemahlen worden und anschließend bei 1000°C oxidiert worden. Das so gewonnene Material besteht aus 5-10 μm großen Ca_2SiO_4 -Kristallen und restlicher Schmelze, aus welcher bis 1 μm große Dendriten aus Eisen-III-Oxid und einem Calciumferrit kristallisiert sind. Die Hochdrucksynthesen belegen, dass im Gegensatz zu der einfachen Oxidmischung dieses Ausgangsmaterials für die Perowskit - Synthese ausreichend homogen ist und der Anteil metastabiler Phasen auf unter 1 % verringert werden kann.

Eisenreichere Ausgangsmaterialien mit den Zusammensetzungen $x = 0,6; 0,7; 0,85$ und 1,0 sind aus extrem feinkörnigen Oxidmischungen hergestellt worden. Für SiO_2 ist anstatt von Quarz amorphes SiO_2 verwendet worden, welches aus der Reaktion von SiCl_4 mit einer Knallgasflamme bei 1800°C gewonnen wird (lt. Produktspezifikation). Um eine präzise Einwaage mit diesem Material zu gewährleisten, ist es zuvor 2 h bei 1200°C getempert worden, wodurch es ausreichend agglomeriert, ohne jedoch zu rekristallisieren. Der stöchiometrisch gewünschte Anteil an Fe_2O_3 ist erst nach dem Calcinieren der Mischung aus SiO_2 und CaCO_3 zugegeben worden, um die Bildung von Calciumferriten zu verhindern, welche während der Hochdrucksynthese vermutlich nur geringfügig reaktiv sind. Als Ausgangsmaterial der Zusammensetzung $x = 1,0$ ist außerdem auch $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ Srebrodolskit (F100B1) sowie für die reversiblen Experimente zur Bestimmung des Hochdruckzerfalls von Srebrodolskit eine stöchiometrische Mischung aus 50% Srebrodolskit und 50% $\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{CaO}$ verwendet worden (F100C1). Die dafür benötigten Calciumferrite sind durch Kristallisation einer stöchiometrischen Schmelze bei ca. 1200°C (CaFe_2O_4) bzw. ca. 1400°C ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) synthetisiert worden. Da all diese Mischungen freies CaO enthalten und daher hygroskopisch sind, sind sie anschließend im Exsikkator aufbewahrt worden.

Die Zucht von $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Einkristallen ist mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien versucht worden. Große Einkristalle können zum Beispiel durch die Zugabe eines geeigneten Flux gezüchtet werden, da dieser eine starke Keimbildung verhindert und gleichzeitig das Wachstum der gebildeten Keime durch seine guten Lösungs- bzw. Transporteigenschaften beschleunigt. In dieser Studie ist sowohl die Einkristallzucht aus einem wässrigen Fluid als auch durch Zugabe eines $\text{CaCl}_2\text{-FeCl}_2$ Flux versucht worden. Für Versuche mit einem wässrigen Fluid ist eine ähnlich feinkörnige Oxidmischung wie für die Zusammensetzungen

von $x = 0,6 - 1,0$ hergestellt worden, nur dass 10 mol% des gewünschten CaO-Gehaltes nach dem Calcinieren als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugefügt worden sind. Dadurch wird erreicht, dass Wasser erst beim Aufheizen freigesetzt wird und nicht bereits im Vakuumofen bzw. während der Kompression aus der Kapsel entweichen kann. Der $\text{CaCl}_2\text{-FeCl}_2$ Flux ist stark hygroskopisch und daher erst kurz vor dem Verschließen der Probenkapsel auf die normale Ausgangszusammensetzung gepackt worden. Er besteht aus einer Mischung von ca. 78 % CaCl_2 und 22% FeCl_2 , die unter langsamen Aufheizen bis 550°C dehydriert worden und anschließend in einem Vakuumofen aufbewahrt worden ist. Zusätzlich sind Einkristalle über die Reaktion $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{CaO} = 5 \text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ synthetisiert worden. Hierzu ist zuerst ein Glas mit der Stöchiometrie von $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ Andradit durch zweimaliges Schmelzen bei 1500°C hergestellt und anschließend in einer Hydrothermalanlage bei 200 MPa, 850°C und einer gepufferten Sauerstoff fugazität von $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ über einen Zeitraum von 5 Tagen zu Andradit rekristallisiert worden. Andradit ist schließlich im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis mit zuvor calciniertem CaCO_3 vermischt worden, 10 mol% des Gesamt-Calciumgehaltes sind wiederum als Calciumhydroxid zugegeben worden um eine allzu starke Keimbildung zu verhindern.

3.1.1.2. Ausgangsmaterialien im System $\text{CaSiO}_3\text{-CaAlO}_{2,5}$

Im System $\text{CaSiO}_3\text{-CaAlO}_{2,5}$ konnten sämtliche Ausgangszusammensetzungen zu einem einschlussfreiem Glas abgeschreckt werden. Als Ausgangsmaterial sind jeweils 2 g Glas aus einer zuvor calcinierten stöchiometrischen Mischung von SiO_2 , Al_2O_3 und CaCO_3 zweimal bei 1650°C in einem $\text{Pt}_{95}\text{Au}_5$ -Tiegel geschmolzen, in kaltem Wasser abgeschreckt und anschließend fein aufgemahlen worden. Bereits nach dem ersten Schmelzen haben die Gläser keine kristallinen Einschlüsse mehr enthalten. Zusätzlich ist ein Teil der Gläser mit den Zusammensetzungen $x = 0,4$ und $x = 0,5$ bei ca. 1400°C rekristallisiert worden. Eine anschließende Phasenanalyse belegt, dass die so erhaltenen Ausgangsmaterialien SA40X1 und SA50X1 aus Gehlenit, einer Ca_2SiO_4 -Modifikation und im Fall von SA40X1 etwas zusätzlichen Glasanteilen bestehen.

3.1.2. Hochdrucksynthese

3.1.2.1. Aufbau und Funktionsweise der Vielstempelpressen

Die Hochdruck-Hochtemperatursynthesen sind mit Hilfe einer „Vielstempelpresse“ (engl. multianvil press) durchgeführt worden. Dazu stehen am Bayerischen Geoinstitut drei Pressen der Firmen Sumitomo (max. 1200t), Hymag (max. 1000t) und Zwick (max. 5000t) zur Verfügung (Rubie, 1999). Mit diesen Vielstempelpressen können Probendrucke bis zu 26 GPa und Temperaturen bis zu 3000 K bei einem Probenvolumen von immerhin 1-2 mm³ in den 1000t / 1200t Pressen bzw. ca. 5 mm³ in der 5000t Presse erreicht werden. Im Vergleich zu einstufig konstruierten Festkörperpressen („piston zylinder“-Verfahren, Belt-Apparatur), bei denen die Kraft eines großflächigen Öldruckzylinders lediglich auf eine kleine Fläche einer annähernd zylindrischen Hochdruckzelle übertragen wird, werden die deutlich höheren Drücke in der Vielstempelpresse technisch erreicht, indem die Kraft eines großflächigen Öldruckzylinders über ein zweistufiges System gleichmäßig auf die kleine Oberfläche einer oktaedrischen Hochdruckzelle übertragen wird.

Diese Kraftübertragung erfolgt über zwei an den Pressenzylindern befestigten Führungsblöcken, welche in ihrer Mitte jeweils drei quadratische und zueinander senkrecht stehende Flächen aus gehärtetem Stahl besitzen (äußere Stempel). Diese sind so angeordnet, dass sie bei geschlossener Presse einen auf der Spitze stehenden Würfel umgeben (Abb. 3.1). Dieser würfelförmige Raum wird mit acht Einzelwürfeln (innere Stempel) aus Wolframcarbid (Toshiba F grade) gefüllt, denen jeweils die Ecken senkrecht ihrer dreizähligen Achsen abgesägt worden sind, so dass in deren Mitte Raum für eine oktaedrische Hochdruckzelle verbleibt, die Thermoelement, einen Ofen und die Probe enthält (Abb. 3.1). Um diesen Hochdruckoktaeder komprimieren zu können, sind dessen Kantenlängen etwas länger als jene der Dreiecksflächen an den Wolframcarbid-Würfel. Ein Eindringen des Hochdruckoktaeders in den entstandenen Spalt zwischen den Würfeln wird mit Hilfe von Hochdruckdichtungen aus Pyrophyllit-Leisten und dahinterliegenden Karton-Plättchen verhindert. Die Stromzufuhr zum Ofen erfolgt über zwei gegenüberliegende Würfel, die Würfel untereinander sind durch Teflonklebeband bzw. durch Karton-Plättchen an den Würfelflächen im Spalt elektrisch isoliert, durch welchen auch die Thermoelementdrähte nach außen geführt werden. Die richtige Anordnung von Hochdruckoktaeder, Dichtungen und Würfel wird von außen mit sechs glasfaserverstärkten Epoxidharz-Platten fixiert, bei hohen Drücken ermöglichen diese ein Gleiten der Würfel entlang der Führungsblöcke.

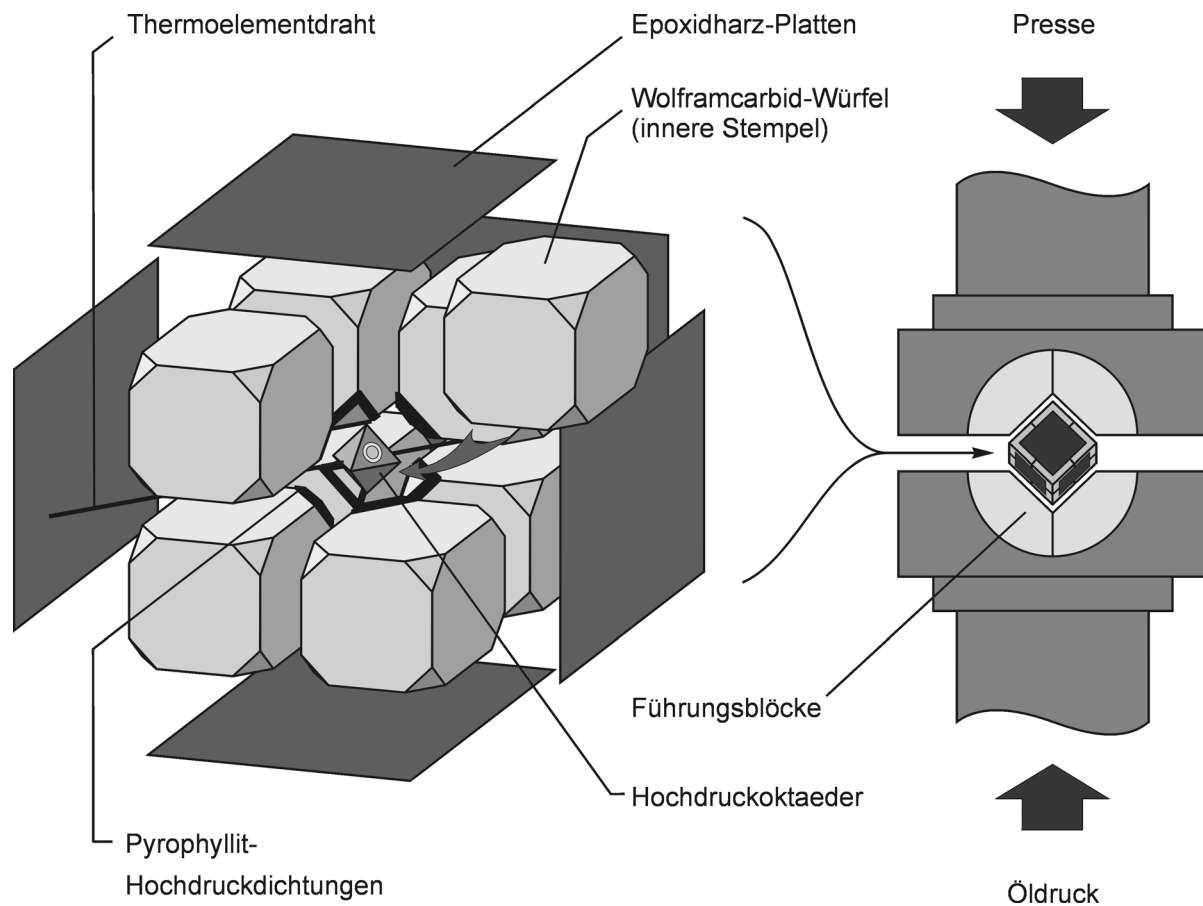


Abb. 3.1 Aufbau einer „Vielstempelpresse“ (engl. multianvil press). Der Hochdruckoktaeder, welcher die Probe, einen elektrischen Widerstandsofen und ein Thermoelement enthält, wird anhand von acht Wolframcarbid-würfeln (innere Stempel) komprimiert. Die spezielle Anordnung der Führungsblöcke (äußere Stempel) sorgt für eine weitgehend gleichmäßige Umlenkung des axialen Öldrucks auf die acht inneren Stempel. Für weitere Erläuterungen siehe Beschreibung im Textteil.

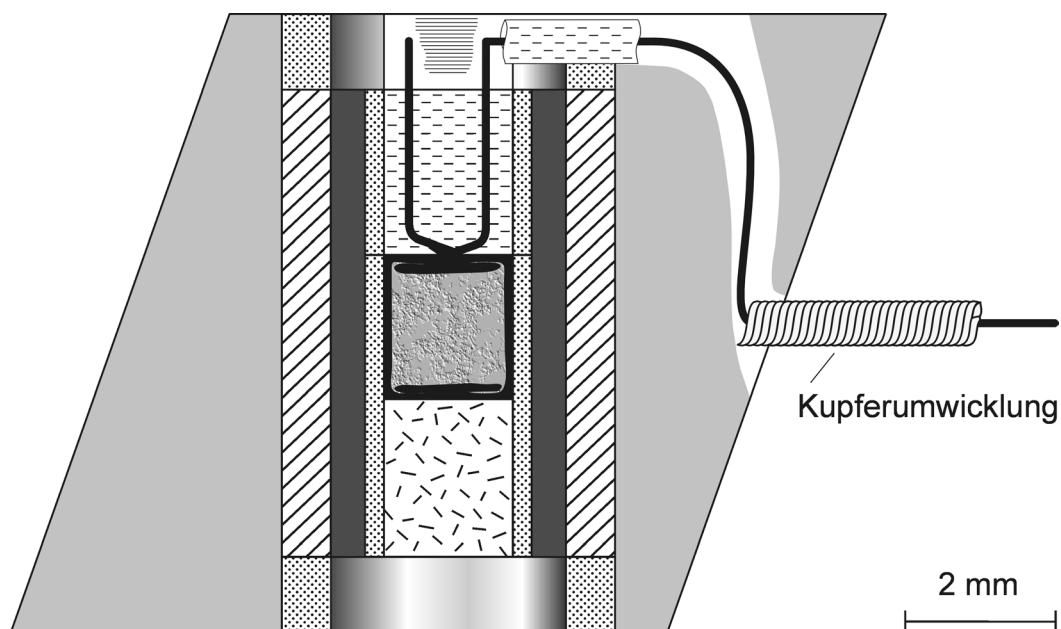
Wird dieses Vielstempelsystem mit Hilfe des hydraulischen Öldruckzylinders axial zusammengedrückt, bewirkt die spezielle Geometrie der 6 äußeren Stempel, dass alle 8 inneren Stempel gleichmäßig auf die Oktaederflächen der Hochdruckzelle gepresst werden, wodurch auf die Probe ein weitgehend hydrostatischer Druck ausgeübt werden kann. Der maximal erreichbare Druck ist im wesentlichen abhängig von der Größe des Hochdruck-oktaeders, dem Verhältnis der Kantenlängen von Hochdruckoktaeder zur Kantenlänge der Dreiecksflächen auf den Würfeln und der Geometrie der Pyrophyllit-Dichtungen. Je nach gewünschtem Probendruck sind folgende Oktaedersysteme verwendet worden, bezeichnet

nach dem Verhältnis der Kantenlängen der Dreieckflächen von Oktaeder zu Würfel in mm: 18/11 für Probendrücke zwischen 3 und 8 GPa, 14/8 für Probendrücke zwischen 8 und 14 GPa, 10/5 für Probendrücke zwischen 12 und 20 GPa und 10/4 für Probendrücke zwischen 20 und 26 GPa, ein Experiment bei 10,5 GPa in der 5000t Presse ist mit einem 18/11 Oktaedersystem durchgeführt worden. Da der Probendruck nicht direkt gemessen werden kann, wird er über den Öldruck mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt, die zuvor anhand von bekannten Phasenübergängen, wie z.B. im System SiO_2 oder Mg_2SiO_4 , für Raumtemperatur und hohe Temperaturen bestimmt worden ist. Der Fehler in der Druckbestimmung wird allgemein mit ± 1 GPa (maximal 10%) angegeben, auch wenn die Reproduzierbarkeit zweier an der selben Presse durchgeführten Experimenten deutlich besser ist.

Der Aufbau eines Hochdruckoktaeders ist am Beispiel des häufig verwendeten 10/5-Oktaedersystems in Abbildung 3.2 dargestellt. Er besteht aus halbgesintertem MgO , welchem 5 Gew% Cr_2O_3 zugemischt worden sind. Senkrecht durch die Mitte zweier gegenüberliegender Oktaederflächen verläuft eine Bohrung, in welcher sich konzentrisch angeordnet ein Röhrchen aus ZrO_2 zur thermischen Isolation befindet, in welches der röhrenförmige Widerstandsofen aus dem Halbleitermaterial LaCrO_3 eingepasst ist. Die Stromzufuhr erfolgt über einen Molybdänring bzw. eine Molybdänscheibe an der Ober- bzw. Unterseite des Ofens, so dass ein guter Kontakt mit den Würfeln gewährleistet ist. Um den thermischen Gradienten in der Probe möglichst gering zu halten, befindet sich die Probenkapsel in der Mitte des Ofens, elektrisch und chemisch vom Ofen durch ein MgO -Röhrchen isoliert. Die Probenkapsel ist in dieser Studie aus 25 μm starker Rhenium- Gold- oder Molybdänfolie gebogen worden. In Anwesenheit von metallischem Rhenium kann die Sauerstoff fugazität der Probe durch Zugabe einer dünnen Lage ReO_2 am Grund der Kapsel auf relativ hohe Werte gepuffert werden (Rubie, 1999); durch Verwendung einer Molybdänkapsel wird eine niedrige Sauerstoff fugazität erreicht. Die Temperatur wird mit Hilfe eines $\text{Re}_{75}\text{W}_{25}$ - Re_{97}W_3 -Thermoelements direkt an der Probenkapsel gemessen und über einen Temperaturregler der Firma Eurotherm, Modell 2404 geregelt. Die Druckabhängigkeit der Thermospannung ist, wie allgemein üblich, nicht korrigiert worden. Nach Canil (1994) wird beim 10/5-Oktaedersystem der Temperaturgradient in einer 1600°C heißen Probe mit $\pm 50^\circ\text{C}$ angegeben, auch wenn der Fehler der gemessenen Temperatur weit weniger betragen dürfte.

Während der Aufbau des 10/4-Oktaedersystems sehr ähnlich ist, lediglich der Durchmesser von Ofen und Probe geringer ist, besteht der wesentliche Unterschied beim 14/8- bzw. 18/11-Oktaedersystem darin, dass ein „gestufter“ Ofen verwendet wird, der im Bereich der Probenkapsel etwas dicker ist, wodurch in diesem Bereich weniger Leistung abfällt und der

Temperaturgradient in der Probe somit verringert werden kann. Allgemein ist bei diesen beiden Oktaedersystemen etwas pulveriges MgO zwischen Probenkapsel und Thermoelement gestreut worden bzw. bei Verwendung von Goldkapseln ein 120 - 150 μm dickes Al_2O_3 -Plättchen zwischen Probenkapsel und Thermoelement gelegt worden, um ein zu tiefes Eindringen des Thermoelements in die Probenkapsel sowie eine Kontamination des Thermoelements zu verhindern. Im Fall von Experiment H1748 ist ein modifizierter 10/5-Oktaeder mit einer Goldkapsel von nur 1,2 mm Durchmesser und einem entsprechend dickeren MgO Röhrenchen verwendet worden, um den Temperaturgradienten in der Probe zu verringern und ein Aufschmelzen der Goldkapsel zu verhindern.



	MgO + 5 Gew% Cr_2O_3		Al_2O_3 dichtgesintert
	ZrO_2		Al_2O_3 grobporig
	LaCrO_3		Zement mit Pyrophyllit
	MgO		Mo
	Probe in Kapsel		Thermoelement

Abb. 3.2 Querschnitt durch eine 10/5 Hochdruckzelle.

3.1.2.2. Durchführung der Hochdruckexperimente

Die Proben sind in der Presse innerhalb von 2 - 4,5 h durch lineare Steigerung des Öldrucks bis zum gewünschten Synthesedruck komprimiert worden, anschließend ist manuell in 200°C Schritten auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt worden (entspricht durchschnittlich ca. 100° - 200°C/min), während der Öldruck mit Hilfe eines Reglers auf dem eingestellten Wert konstant gehalten wird. Nach Ablauf der Synthesezeit können die Proben durch Abschalten der Heizspannung innerhalb von nur 1 - 2 Sekunden auf unter 200°C abgekühlt und somit der Zustand der meisten Hochdruckphasen eingefroren werden. Der Druck ist anschließend über einen Zeitraum von 10 - 15 h kontinuierlich abgebaut worden, um eine Abnahme der in den Würfeln gespeicherten elastischen Energie zu ermöglichen, welche ansonsten zur Explosion der Würfel führen könnte.

Der Thermoelementdraht ist in seltenen Fällen während der Kompressionsphase gebrochen, worauf mit einer konstanten elektrischen Leistung geheizt worden ist, welche aus dem Mittelwert der benötigten Leistung von vorherigen Experimenten bei ähnlichen Bedingungen an der selben Presse ermittelt worden ist. Der Fehler in der Temperaturbestimmung erhöht sich dadurch auf ca. $\pm 50^\circ\text{C}$.

Bei Experimenten im eisenhaltigen System, insbesondere bei Verwendung eines 10/5-Oktaedersystems und Temperaturen oberhalb 1200°C, ist mit fortschreitender Syntheszeit zunehmend mehr Leistung benötigt worden, um die eingestellte Temperatur konstant zu halten. Obwohl dieser Effekt nicht durch Abschirmung des Thermoelements mit Goldfolie oder 120 μm dünnen Al_2O_3 -Plättchen verhindern werden konnte und nach den Experimenten auch kein signifikanter Eisengehalt im Thermoelement nachgewiesen werden konnte, ist vermutet worden, dass dieser Effekt auf einer Eisenkontamination oder Oxidation des Thermoelementes beruht. Daher ist grundsätzlich bei einsetzendem Temperaturabfall die benötigte Leistung für den Rest des Experimentes konstant gehalten worden. Dies führte bei einer Temperatur von 1400°C zu einer stetigen Temperatursenkung von 30° - 80°C, bei einer Temperatur von 1600°C oder höher, zu einer durchschnittlichen Temperatursenkung von ca. 100°C während der restlichen Versuchsdauer. Spätere Experimente im aluminiumhaltigen System haben im 10/5-Oktaedersystem zu vergleichbaren Temperatursenkungen bei konstanter Leistung geführt. Da eine Aluminium-Kontamination des Thermoelementes ausgeschlossen ist (Aluminium ist wesentlich unedler als Eisen), muss die wahre Ursache in einer stetigen Veränderung des Ofens oder der thermischen Leitfähigkeit des Hochdruck-oktaeders begründet sein, welcher durch das fortschreitende Sintern zunehmend dichter wird. Letztere Annahme erklärt außerdem, warum dieses Problem nur im 10/5-Oktaedersystem bei

höheren Temperaturen und nicht in größeren Oktaedern auftritt, da beim 10/5-Oktaedersystem im Vergleich zu allen anderen Oktaedersystemen der Ofen überproportional groß und damit der verbleibende Oktaeder sehr dünn ist. Ähnliche Phänomene sind bislang nur vereinzelt im 10/4-Oktaedersystem bei Temperaturen oberhalb 1800°C aufgetreten. Bei Versuchen im aluminiumhaltigen System ist die Temperatur daher grundsätzlich konstant gehalten worden und ein Leistungsanstieg bis ca. 10% beobachtet worden. Dieser Erklärungsansatz bedeutet aber auch, dass der oben beschriebene Temperaturverlust im eisenhaltigen System real vorhanden gewesen ist.

3.1.2.3. Probenpräparation

In den meisten Fällen konnte durch gezieltes Zerschlagen des gesinterten Hochdruckoktaeders die Probenkapsel vollständig zurückgewonnen werden, nur in seltenen Fällen war die Probenkapsel inklusive Hochdruckoktaeder bereits während der Dekompression mehrfach zersprungen, verursacht durch Phasentransformationen von Ca_2SiO_4 -Modifikationen und einem damit verbundenem Volumenzuwachs von über 10 Vol% (Remy et al., 1997). Die zylindrische Kapsel ist mit Hilfe einer Diamantdrahtsäge und einem 80 µm dicken Diamantdraht entlang ihrer Achse mittig durchgesägt worden, bei ausreichend dicken Proben konnte von der einen Hälfte zusätzlich eine ca. 200 - 400 µm dicke Scheibe abgesägt werden. Diese Scheibe bzw. die ganze Hälfte ist in Epoxidharz eingebettet und entweder einseitig für Mikrosondenmessungen poliert oder zu einem 30 µm dicken Dünnschliff verarbeitet worden. Die andere Hälfte ist für die Pulverdiffraktometrie oder Mössbauer-Spektroskopie in einer Achatschale zu feinem Pulver aufgemahlen worden. Proben, welche in ihrer Ausgangszusammensetzung nur geringe Anteile an dreiwertigen Kationen enthalten, sind mit Hilfe von stickstoffgekühlten Wolframcarbid-Stempeln zu grobem Pulver zerdrückt worden, um die Gefahr einer Amorphisierung zumindest während der Probenpräparation minimieren zu können, falls diese nicht schon während der Dekompression abgelaufen ist. Im Fall von bereits zerbrochenen Hochdruckoktaedern konnten häufig nur Bruchstücke der Kapsel mit einem Teil der meist pulvrigen Probe in Epoxidharz fixiert und zu Schliffen verarbeitet werden.

3.2. Untersuchungsmethoden

3.2.1. Optische Mikroskopie

Optische Untersuchungen sind an einem Stereo-Polarisationsmikroskop (Leitz, Laborlux 12 Pol S) mit Photoaufsatz (Wild, MPS 51 S) für Kleinbildnegativ- oder Diafilme durchgeführt worden. Sie haben im wesentlichen der Bestimmung der optischen Eigenschaften der Defektperowskite gedient. Außerdem konnte durch die Mikroskopie an Pulverpräparaten erste Informationen über die entstandenen Produktphasen erhalten werden, sowie an Dünnschliffen im aluminiumhaltigen System sehr einfach zwischen geordneten und ungeordneten Strukturen unterschieden werden. Akzessorische Bestandteile, insbesondere sehr feinkörnige Einschlüsse, können im optischen Mikroskop am besten erkannt und bezüglich ihrer Anteile abgeschätzt werden.

3.2.2. Pulverdiffraktometrie

Sämtliche Proben sind röntgenographisch anhand von Pulverdiffraktogrammen untersucht worden. Diffraktogramme zur Phasenanalyse und zum Indizieren der Defektperowskite sind an einem Stoe Stadi P-Diffraktometer mit Transmissionsgeometrie aufgenommen worden. Die verwendete Co $K\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 1.788965 \text{ \AA}$) wird beim Stoe Diffraktometer mit einem fokussierenden Germanium-Monochromator selektiert und die abgebeugte Strahlung anhand eines linearen ortsempfindlichen Detektor von ca. 7° aktiver Länge in 2θ und einer Auflösung von $0,02^\circ$ simultan gemessen. Durch Vorschub des Detektors um üblicherweise $0,5^\circ$ wird jeder Winkelbereich der Probe mehrfach gemessen und anschließend aufaddiert, so dass selbst bei wenig Probensubstanz ein sehr gutes Verhältnis von Reflex zu Untergrundrauschen erreicht werden kann. Vor jeder Messung ist der Nullpunkt des Primärstrahles sowie dessen maximale Intensität überprüft und gegebenenfalls am Monochromator nachjustiert worden. Die zu Pulver gemahlenen Proben sind als dünne Schicht zusammen mit etwas Siliziumpulver als internem Standard (NBS Standard Nr. 640) und stark verdünntem Nagellack auf eine Cellophanfolie aufgeklebt und mit einer Lochblende von entsprechendem Probendurchmesser abgedeckt worden. Für Diffraktogramme zur Charakterisierung und Indizierung der Defektperowskite sind Intensitäten im 2θ -Bereich zwischen 5° und 120° gemessen worden, bei einer Verweildauer des Detektors von 250 s pro Schritt. Insgesamt sind jeweils vier Einzeldiffraktogramme nacheinander gemessen und daraufhin paarweise gemittelt worden. Anschließend sind die Standardreflexe mit einer Pearson-VII-Funktion gefittet und die

Diffraktometerabweichung (Nullpunkt, Probendicke, etc.) anhand dieser Standardreflexe linear korrigiert worden (Stoe-Software). Die genauen Gitterkonstanten sind mit dem LeBail-Algorithmus aus dem Softwarepaket GSAS (Larsen und van Dreele, 1994) verfeinert worden. Zur Phasenanalyse sind mit dem Stoe-Diffraktometer üblicherweise zwei Einzeldiffraktogramme mit Messzeiten von 200 - 400 s pro Detektorschrittweite gemittelt worden. Die jeweiligen Phasen sind anhand von charakteristischen Reflexgruppen identifiziert und mit den Ergebnissen der chemischen Phasenanalyse verglichen worden. Zusätzlich zum Stoe-Diffraktometer sind zur Phasenanalyse auch ein Siemens D 5000 und ein Philips X'Pert Diffraktometer mit Reflexionsgeometrie benutzt worden. Beim Siemens D 5000 ($\text{Cu } K\alpha_1 + K\alpha_2$ Strahlung) wird der abgebeugte Strahl mit einem Ni-Monochromator gefiltert und die Intensität mit einem Si(Li)-Halbleiterdetektor mit variabler Eintrittsblende gemessen. Da jeweils nur die Intensität eines 2θ -Wertes detektiert wird, benötigt es für Diffraktogramme mit hoher 2θ -Auflösung entweder relativ viel Probe oder extrem lange Messzeit. Das Philips-Diffraktometer ($\text{Co } K\alpha_1$ -Strahlung, Germanium-Monochromator) ist dagegen ebenfalls mit einem ortsempfindlichen Detektor ausgestattet, so dass unter vergleichbaren Bedingungen qualitativ ähnliche Diffraktogramme wie mit dem Stoe-Diffraktometer erzeugt werden können.

3.2.3. Einkristalldiffraktometrie und Strukturaufklärung

Zur Strukturaufklärung der Defektperowskite sind Reflexintensitäten von $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Kristallen an folgenden Einkristalldiffraktometern gesammelt worden: Einem Nonius CAD4-Diffraktometer mit Kappa-Geometrie, welches monochromatische $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung sowie einen Zählrohr-Detektor benutzt (Bayerisches Geoinstitut), und einem Nonius CAD4-Diffraktometer, welches mit einer Drehanode zur Erzeugung von $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung mit deutlich erhöhter Primärstrahlintensität ausgestattet ist (Lehrstuhl für Kristallographie, Universität Bayreuth). Zusätzlich ist ein Datensatz an einem Xcalibur-2-Diffraktometer der Firma Oxford Diffraction gemessen worden (Virginia Tech Crystallography Laboratory, Blacksburg, USA), welches ebenfalls $\text{Mo } K\alpha$ -Strahlung verwendet, aber mit einer „enhance“ Optik zur Steigerung der Primärstrahlintensität sowie einer Sapphire II CCD Kamera ausgestattet ist. Die Datenauswertung erfolgte mit dem Programm WinGX (Farrugia, 1999). Da eine Strukturaufklärung anhand der gemessenen Einkristalldatensätze nicht möglich ist (s. Kap. 4.1.1.5.) sind außerdem Pulvermethoden unter Anwendung von sog. „Direkten Methoden“ als auch sog. „Reverse Monte Carlo Methoden“ versucht worden. Der wesentliche

Unterschied liegt darin, dass die „Direkten Methoden“ im reziproken Raum arbeiten, da sie eine Extraktion von möglichen Phasen aus einer zuvor ermittelten Intensitätsliste versuchen, während bei der „Reverse Monte Carlo Methode“ eine mögliche Struktur im reellen Raum variiert wird, bis die berechnete Fourier-Transformierte möglichst gut mit dem gemessenen Diffraktogramm übereinstimmt. Angewendet worden sind die beiden Programme EXPO (Altomare et al., 1995), welches „Direkte Methoden“ verwendet, und FOX (Favre-Nicolin und Cerny, 2002), welches auf der „Reverse Monte Carlo Methode“ basiert.

3.2.4. Mössbauer-Spektroskopie

Unter Mössbauer-Spektroskopie versteht man die rückstoßfreie Absorption und Emission von γ -Strahlung eines Atomkerns in einem Festkörper. Da mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie kleine energetische Abweichungen des Kernzustandes mit hoher Energieauflösung gemessen werden können, welche durch den Einfluss der elektronischen Umgebung auf den Atomkern hervorgerufen werden, eignet sie sich zur Charakterisierung der lokalen Umgebung eines Mössbauer-aktiven Atoms in einer Kristallstruktur. Diese energetischen Abweichungen werden relativ zu einem Referenzmaterial (hier: 25 μm dicke Folie aus $\alpha\text{-Fe}$; NBS-Standard Nr.1541) gemessen und als Hyperfein-Parameter bezeichnet. Ihr jeweiliger Ursprung ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die Isomerieverschiebung beruht auf einer unterschiedlichen s-Elektronendichte am Kernort der Probenatome bzw. der Referenzatome aufgrund deren verschiedener chemischen Umgebung (Koordinationszahl, Valenzzustand). Folglich besitzen die Atomkerne der Probe geringfügig andere Energieniveaus im angeregten als auch im Grundzustand, weshalb im Mössbauerspektrum die Absorptionslinie um einen kleinen Energiebetrag gegenüber dem Referenzmaterial verschoben ist. Die Wechselwirkungen der Quadrupolmomente des Kerns mit einem elektrischen Feldgradienten führen zu einer Aufspaltung der angeregten Energiezustände des Kerns, genannt Quadrupolaufspaltung. Sie ist abhängig vom Valenzzustand, der Koordinationzahl sowie der Verzerrung des jeweiligen kristallographischen Umgebung. Ein auf den Atomkern zusätzlich einwirkendes magnetisches Feld verursacht eine weitere Aufspaltung der energetischen Kernzustände, welche ein direktes Maß der lokalen magnetischen Feldstärke darstellt.

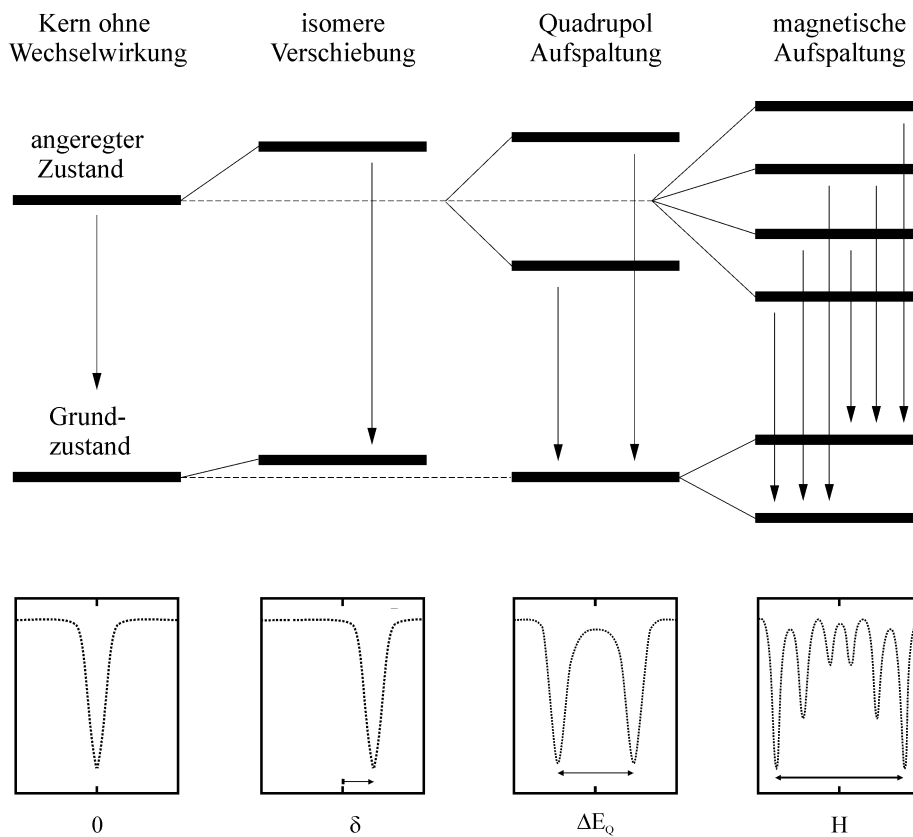


Abb. 3.3 Zusammenhang zwischen möglichen Aufspaltungen der Kernzustände und den daraus resultierenden Hyperfein-Parametern in den Spektren (nach Hawthorne, 1988)

Der Aufbau des verwendeten Spektrometers ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt. Eine radioaktive Quelle, welche eine scharfe γ -Linie mit exakt der zur Anregung des Mössbauer aktiven Elements benötigten Strahlungsenergie liefert, ist auf einem elektromechanischen Wandler montiert. Durch Hin- und Herbewegen der Quelle mit Hilfe des elektromechanischen Wandlers kann die Energie der Strahlungsquelle über den Dopplereffekt geringfügig moduliert werden. Gemessen wird das Absorptionsspektrum der Probe mit einem Gaszählrohr, aus dessen Signal mit Hilfe eines Einkanalanalysators der benötigte Energiebereich gefiltert wird. Anschließend ordnet der Mehrkanalanalysator mit Hilfe des Steuersignals vom Dreiecksgenerator, die vom Zählrohr gemessene Intensität der jeweilig momentanen Geschwindigkeit des elektromechanischen Wandlers zu, welche aufgrund des Dopplereffekts proportional zu der von der Probe absorbierten Energie ist.

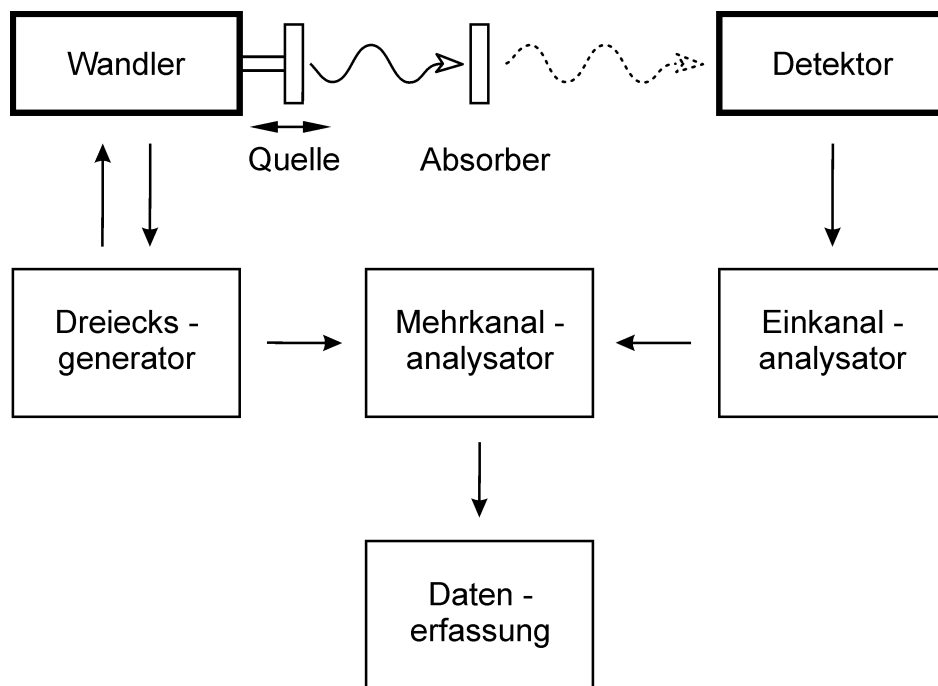


Abb. 3.4 Schematischer Aufbau des verwendeten Mössbauerspektrometers.

In dieser Arbeit ist der Mössbauereffekt des ^{57}Fe Isotops ausgenützt worden, welches in den Proben mit einem natürlichen Anteil von 2,17% des Gesamteisengehaltes vorhanden ist. Es sind die selben Probenpräparate wie für das Stoe Diffraktometer verwendet worden, die Probendurchmesser sind so gewählt worden, dass die Absorptionsdicke einem idealen Wert von ca. 5 mg Fe cm^{-2} entspricht. Die Spektren sind bei Raumtemperatur an einem Transmissionsspektrometer mit konstanter Beschleunigung gesammelt worden, als Strahlungsquelle ist eine ^{57}Co -Quelle in einer $6\mu\text{m Rh}$ -Matrix mit nominell 50 mCi verwendet worden. Die gemessenen Linienbreiten der beiden äußeren Linien des α -Fe Sextetts betragen $0,28 \text{ mm s}^{-1}$. Die Datenanalyse erfolgte mit dem kommerziell erhältlichen Programm Normos (geschrieben von R.A. Brand, vertrieben über die Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Deutschland), welche das Anfitten von Dubletts bzw. Sextetts mit Lorentzkurven erlaubt.

3.2.5. Elektronenstrahlmikrosonde

Quantitative chemische Analysen sind an einer SX 50 Elektronenstrahlmikrosonde von Cameca gemessen worden. Bei der Elektronenstrahlmikrosonde werden die inneren Elektronen der Probenatome durch den Elektronenstrahl angeregt und emittieren beim Zurückfallen in den elektronischen Grundzustand Röntgenfluoreszenzstrahlung. Die Intensität

der charakteristischen Röntgenstrahlung eines spezifischen Elements wird von der Elektronenstrahlmikrosonde mit Hilfe von wellenlängendispersiven Spektrometern gemessen. Die Selektierung einer bestimmten Wellenlänge erfolgt im Spektrometer über Beugung an einem gekrümmten Analysatorkristall. Mit einem fokussierten Elektronenstrahl beschränkt sich die chemische Ortsauflösung auf den angeregten Bereich in der Probe, der allgemein mit ca. 5 μm angegeben wird. An den dichter gepackten Hochdruckphasen, die zudem in dieser Arbeit schwerere Elemente wie Calcium und Eisen enthalten, zeigt sich allerdings, dass häufig ca. 3 μm große Bereiche ausreichend sind um Mischanalysen mit benachbarten Phasen zu verhindern. Als Messbedingungen sind in dieser Arbeit grundsätzlich 15 kV Beschleunigungsspannung, 15 nA Strahlstrom und eine Messzeit von 20 s im Peak und jeweils 10 s im Untergrund gewählt worden. Zur Kalibrierung der Peakpositionen sowie der gemessenen Intensitäten sind folgende Standards verwendet worden: Wollastonit (Cameca) für Calcium und Silizium, Korund (Cameca) für Aluminium und die jeweiligen Metalle für Eisen, Rhenium und Gold. Die Kalibrierung ist jeweils vor und nach den unbekannten Proben an mindestens 5 Messungen auf den betreffenden Standards auf Abweichungen von $< 1\%$ überprüft und gegebenenfalls wiederholt worden. Während grundsätzlich keine signifikanten Goldgehalte in den Proben gemessen worden sind, sind die Rheniumgehalte mit einem Fehler von ca. 2 % und einer erhöhten Nachweisgrenze von ca. 0,5% behaftet, da ansonsten mit einer höheren Spannung und längeren Zählzeiten hätte gemessen werden müssen, die aber möglicherweise strahlenempfindliche Phasen geschädigt hätte. Anschließend sind die Analysen auf die jeweilige Formel umgerechnet worden, dann ist über alle guten Analysen gemittelt und die Standardabweichung als Maß der Probenhomogenität berechnet worden.

3.2.6. Rasterelektronenmikroskopie

Neben der Elektronenstrahlmikrosonde ist ein Leo 1530 Rasterelektronenmikroskop (SEM: scanning electron microscope) der Firma Oxford mit Feldemissionskathode zur Phasenanalyse sowie zur Erzeugung von Abbildungen verwendet worden. Beim Rasterelektronenmikroskop wird die Probenoberfläche entlang eines feinen Rasters abgetastet und die Intensität der gestreuten Elektronen wahl- oder anteilsweise mit einem Rückstreuelektronendetektor (elastisch gestreute Elektronen) und einem Sekundärelektronendetektor (inelastisch gestreute Elektronen) gemessen und zu einem Bild zusammengefügt. Da die Intensität der Rückstreuelektronen bei relativ kleinen Rückstreuwinkeln im wesentlichen von der Elektronendichte in der Probe abhängt, bei hohen Rückstreuwinkeln aber von der

Orientierung der Probe, kann zusätzlich zum normalen Z-Kontrast mit einem sog. EBSD-Detektor ein Orientierungskontrast gemessen werden, so dass zum Beispiel Zwillinge sichtbar gemacht werden können. Die auf der Probe normalerweise vorhandene amorphe Oberflächenschicht muss zuvor mit einer speziellen Politur (OP U-Suspension, Struers) entfernt werden. Im Gegensatz zur Elektronenstrahlmikrosonde, welche auf eine optimale Messung der charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung ausgelegt ist, ist das Rasterelektronenmikroskop hinsichtlich einer guten Bilderzeugung konzipiert, was u. a. durch erheblich geringere Strahlströme erreicht wird. Chemische Zusammensetzungen können mit Hilfe eines energiedispersiven Detektors (EDX-Detektor) ermittelt werden, welcher simultan das gesamte Röntgenfluoreszenzspektrum misst. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software INCA, der analytische Fehler wird auf $< 2\%$ geschätzt.

3.2.7. Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen der Defektperowskite am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) sind Dünnschliffe von ausgewählten Proben bis zur Elektronentransparenz gedünnt worden. Dazu sind sie vom Objekträger abgelöst und mit Epoxidharz (Araldite, Ciba Geigy) auf ein Molybdänträgernetzchen mit 100 mesh Maschenweite geklebt worden. Anschließend sind sie in einer Ionendünnungsanlage (Gatan Duomill, Modell 600) beidseitig mit einem Argon-Ionenstrahl (4,5 kV, 1,0 μ A, 14° Einfallswinkel zur Probe) gedünnt worden, bis sich in der Probe ein Loch gebildet hat. Danach sind die Proben kurze Zeit bei geringerer Hochspannung poliert worden, um eine amorphe Oberflächenschicht möglichst weitgehend zu entfernen. Da der hohe Energieeintrag des Ionenstrahles auch zu einer tiefgreifenden Amorphisierung der Proben führen kann, sind strahlenempfindliche Proben, wie S2940 und H1748 sowie die aluminiumhaltigen Proben während der Dünnung mit flüssigem Stickstoff gekühlt worden. Um eine elektrostatische Aufladung der Proben im TEM zu verhindern, ist eine < 5 nm dicke Kohlenstoffschicht (Bedampfungsanlage Bal-Tec Med 020) aufgedampft worden.

Als Transmissionselektronenmikroskop stand ein Philips CM20 FEG (field emission gun) mit 200 kV Beschleunigungsspannung zur Verfügung, welches zusätzlich mit einem Noran Voyager-EDX System mit Ge-Dünnsfenster-Detektor zur chemischen Quantifizierung der Proben sowie einem Gatan PEELS 666 Detektor (parallel electron energy loss spectroscopy - detector) zur Aufnahme von Elektron-Energieverlust-Spektren ausgestattet ist.

a. Abbildungsmethoden und Elektronenbeugung

Die mikrostrukturelle Charakterisierung der Defektperowskite ist sowohl mit konventionellen Methoden (CTEM: conventional transmission electron microscopy; Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung) als auch mit hochauflösenden Methoden (HRTEM: high resolution transmission electron microscopy) durchgeführt worden. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass bei CTEM-Abbildungen der Bildkontrast amplitudenmoduliert ist, das heißt zur Abbildung trägt im wesentlichen der Primärstrahl (Hellfeldabbildung) bzw. ein intensiver gebeugter Strahl (Dunkelfeldabbildung) bei, welcher jeweils durch eine kleine Objektiveblende ausgewählt wird. In hell erscheinenden Bildbereichen ist der Kristall so orientiert, dass viele Elektronen die Struktur passieren können (Hellfeld) bzw. gebeugt werden (Dunkelfeld); in dunklen Bereichen wird ein wesentlicher Anteil der Elektronen gebeugt, so dass sie nicht durch die kleine Objektiveblende gelangen und somit nicht zum Bild beitragen können (Orientierungskontrast). Da die Elektronen hinter dem Probenkristall miteinander interferieren, kommt es zusätzlich noch zu einem Dickenkontrast, welcher an helleren und dunkleren Streifen sichtbar wird, die mit zunehmender Dicke der Probe miteinander alternieren.

Im Unterschied sind HRTEM-Abbildungen phasenmoduliert. Das durch eine große Objektiveblende ausgewählte Bündel an gebeugten Strahlen wird anschließend mit Hilfe der Objektivenlinsen wieder zu einem Bild rekombiniert. Es können somit weit höhere Auflösungen, bis hin zu Details der Elementarzelle, erreicht werden. Die so erzeugten Abbildungen geben ein reales Bild der Struktur wieder, das allerdings aufgrund von Linsenfehlern geringfügig moduliert ist, weshalb sich häufig in einer Struktur nur Kanäle mit geringer Elektronendichte von Atomreihen mit hoher Elektronendichte unterscheiden lassen. Für den direkten Vergleich von beobachteten HRTEM-Abbildungen mit einer konkreten Struktur bedarf es daher einer numerischen Simulation. Nur in seltenen Fällen, wie entlang mancher Richtungen in Perowskitstrukturen, können die hellen bzw. dunklen Punktreihen in HRTEM-Abbildungen Koordinationspolyeder zugeordnet werden. Die exakte Orientierung der Probe wird zuvor mit Hilfe der konventioneller Elektronenbeugung eingestellt, welche zusätzlich auch zur Indizierung der Kristalle oder der Orientierungsbeziehung von benachbarten Domänen angewendet wird. Mit Hilfe von Feinbereichsblenden können Beugungsbilder selbst von sehr kleinen Domänen erzeugt werden (SAED: selected area electron diffraction). Da Elektronenbeugung eine Streuung von negativ geladenen Teilchen an Atomen bedeutet, sind die Streufaktoren erheblich größer als bei der Röntgenbeugung, wodurch selbst sehr schwache Reflexe sichtbar werden. Überstrukturen sind daher in der Elektronenbeugung besonders deutlich zu erkennen.

b. Analytisches Transmissionselektronenmikroskop

Die chemischen Zusammensetzungen von feinkörnigen Defektperowskiten sind am TEM mit Hilfe des EDX-Detektors bestimmt worden. Da die Proben am TEM sehr dünn sind, ist das Anregungsvolumen in ein paar μm Tiefe der Probe, welches z.B. bei Mikrosondenmessungen zu einer minimalen Auflösung von ca. 5 μm führt, abgeschnitten und es lassen sich theoretisch Auflösungen von $< 5 \text{ nm}$ erreichen. In dieser Arbeit sind Strahldurchmesser von ca. 0,5 μm gewählt worden, um eine Strahlenschädigung der Perowskite zu vermeiden. Um die am TEM gemessenen Zählraten in präzise chemische Analysen umrechnen zu können, ist es wesentlich, die genauen $k_{\text{X/Si}}$ - Faktoren zu kennen sowie eine Absorptionskorrektur durchzuführen (Langenhorst et al., 1995).

Die k -Faktoren geben an, wie empfindlich das analytische System auf ein Element X relativ gegenüber einem Referenzelement (in Silikaten typischerweise Si) in einer unendlich dünnen Proben reagiert. Zu ihrer Bestimmung ist die sog. parameterlose Korrekturmethode (PCM: parameterless correction method) von van Cappellen (1990) angewendet worden. Zum Beispiel ist für die chemische Analyse der ungeordneten $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Si})\text{O}_3$ -Perowskite, der $k_{\text{Ca/Si}}$ -Faktor an dem Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ bestimmt worden. Dazu ist eine Reihe von Referenzspektren an unterschiedlich dicken Probenstellen unter identischen Bedingungen (Abnahmewinkel, Detektortotzeit) wie später bei der Probenanalyse, aufgenommen worden, und folgender Faktor $k'_{\text{Ca/Si}}$ gegen die Summe der Zählraten von Calcium und Silizium aufgetragen worden, welcher kontinuierlich mit der Dicke der Probe ansteigt (s. Abb. 3.5).

$$k'_{\text{Ca/Si}} = \frac{c(\text{Ca}[\text{Gew.}\%])}{c(\text{Si}[\text{Gew.}\%])} \cdot \frac{I(\text{Si}[\text{counts}])}{I(\text{Ca}[\text{counts}])} ;$$

Der erste Teil des Produkts gibt das Konzentrationsverhältnis von Calcium zu Silizium in der bekannten Probe in Gewichtsprozent an, der zweite Teil das Intensitätsverhältnis anhand der gemessenen Zählrate (ohne Absorptionskorrektur). Der $k_{\text{Ca/Si}}$ - Faktor ergibt sich aus der Extrapolation der linearen Regressionsgeraden zu unendlich dünnen Probenstellen, wo die gemessene Intensität gleich null ist. In dem gezeigten Beispiel beträgt der $k_{\text{Ca/Si}}$ - Faktor 1,07. Für eine gute Absorptionskorrektur ist theoretisch die Kenntnis der exakten Probendicke notwendig. Diese kann jedoch allgemein höchstens geschätzt aber nicht präzise bestimmt werden, weil der Probenkeil normalerweise ungleichmäßig gedünnt ist und die Verkipfung der Probe zum Detektor zusätzlich zu unterschiedlich langen Wegstrecken des Elektronenstrahles in der Probe führt.

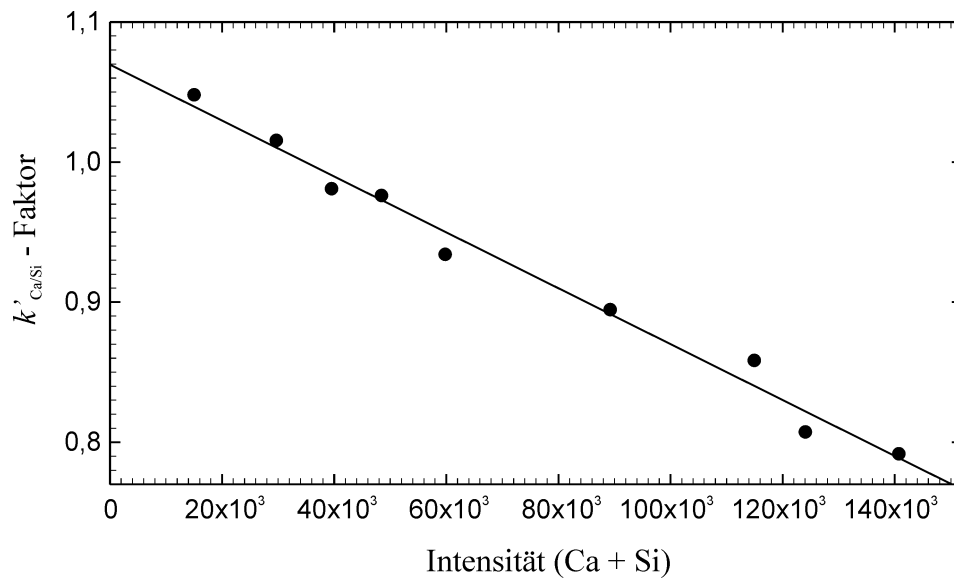


Abb. 3.5 Bestimmung des $k_{\text{Ca/Si}}$ -Faktors nach der parameterlosen Korrekturmethode (van Cappellen, 1990) am Beispiel des Defektperowskits $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$. Der gesuchte $k_{\text{Ca/Si}}$ -Faktor ergibt sich aus der Extrapolation der Regressionsgeraden zu unendlich dünnen Probenstellen und beträgt hier 1,07.

Da in dieser Arbeit ausschließlich stöchiometrische Phasen analysiert werden, kann die Methode von van Cappellen und Doukhan (1994) angewendet werden, welche auf dem Prinzip der Elektronenneutralität in der Probe beruht. Sie erfordert die genaue Bestimmung leichter Elemente, welche durch die Verwendung eines Ge-Dünnsfenster-Detektors möglich ist. Da in Oxiden zum Beispiel die Sauerstoff *K*-Linie sehr empfindlich auf Absorption und somit auch auf die Probendicke reagiert, wird bei der Methode nach van Cappellen und Doukhan (1994) das Produkt aus Probendicke und Probendichte solange iterativ variiert, bis das Ergebnis ein elektronenneutrales Kationen zu Sauerstoffverhältnis zeigt.

Artefakte, wie zum Beispiel der sog. „channeling effect“, bei dem einzelne Elemente entlang mancher kristallographischer Hauptachsen besonders stark hervortreten, sind entweder durch Meidung dieser besonderen Orientierungen verhindert worden, oder die Probe war, wie im Fall der ungeordneten $\text{Ca}(\text{Fe,Si})\text{O}_{3-\delta}$ -Perowskite, bereits amorph. Eine Mobilisation leichter Elemente wird durch die Verwendung eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten Probenhalters verhindert. Die Spektren sind in dieser Arbeit allgemein über einen Zeitraum von 60 s gesammelt worden, bei Detektortotzeiten zwischen ca. 12 - 25 s, welches Zählraten der Hauptelemente von ca. 2000 - 10000 counts entspricht. Die analytischen Fehler dieser Methode werden allgemein auf deutlich unter 2% geschätzt, lediglich für Elemente mit

geringen Gehalten in der Probe erhöht sich der Fehler, da aufgrund der niedrigen Zählrate sich die Zählstatistik dieser Elemente entsprechend verschlechtert.

c. Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

Mit Hilfe der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS: electron energy-loss spectroscopy) können Informationen über die lokale Umgebung der jeweiligen Atome oder deren Oxidationszustand erhalten werden (Egerton, 1986). Der prinzipielle Aufbau eines EEL-Spektrums ist in Abb. 3.6 am Beispiel von Bornitrit dargestellt.

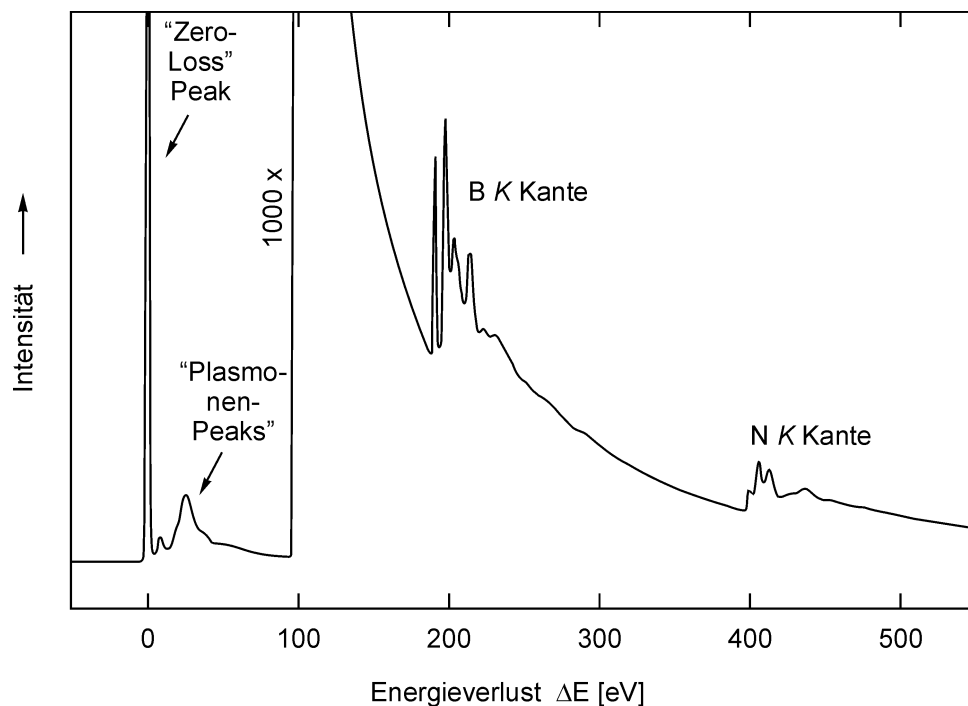


Abb. 3.6 Typische Abfolge von „Peaks“ in einem EEL-Spektrum, aufgezeigt am Beispiel von Bornitrit. Dem „Zero-Loss Peak“ und den „Plasmonenpeaks“ folgen bei höheren Energieverlusten die charakteristischen Kantenstrukturen der einzelnen Elemente (nach Langenhorst und van Aken, 1999)

Elektronen, die ohne Energieverlust die Struktur passieren, bilden den sog. „Zero-Loss Peak“, seine Halbwertsbreite repräsentiert die Energieverteilung des Elektronenstrahls und bestimmt damit im wesentlichen die Energieauflösung des Spektrometers. In dem niederenergetischen Bereich bei einem Energieverlust bis zu ca. 100 eV befinden sich die Plasmonenpeaks, welche kollektive Anregungen von Valenzelektronen darstellen. Bei höheren Energieverlusten folgen die charakteristischen Energieverlustkanten der einzelnen Elemente. Sie entstehen durch Herausschlagen bzw. Anregung von kernnahen Elektronen in unbesetzte

Orbitale oberhalb des Fermi-niveaus durch den hochenergetischen Elektronenstrahl. Ihre Bezeichnung erfolgt nach der Sommerfeld-Notation, der Buchstabe hinter dem betreffenden Element gibt die Schale des angeregten Elektrons an, die Indizes stehen für eine Auflistung der verschiedenen elektronischen Zustände mit steigender Nebenquantenzahl l (Egerton, 1986). Die genaue Analyse der Kantenstruktur durch Anregung mit einem Elektronenstrahl (ELNES: energy-loss near edge structure) ist prinzipiell der Anregung mit Röntgenstrahlen am Synchrotron ähnlich (XANES: X-ray absorption near edge structure), ebenso die Analyse der Nachkantenstruktur mittels Elektronen (EXELFS: extended energy-loss fine structure) jener mit Röntgenstrahlung (EXAFS: extended X-ray absorption fine structure). Die Spektrenaufnahme am TEM erfolgt mit Hilfe des PEELS Spektrometers, in welchem die transmittierten Elektronen an einer Eintrittsblende selektiert und dann mit Hilfe eines magnetischen Prismas um 90° abgelenkt und dabei energetisch dispergiert werden. Sie treffen daraufhin auf einen YAG-Scintillatorkristall, um anschließend mit einem 1024 Kanal breitem Photodiodenfeld detektiert werden zu können.

In dieser Arbeit sind ELNES-Spektren der Fe $L_{2,3}$ -Kante sowie der Si K - und Al K -Kante aufgenommen worden. Anhand der Fe $L_{2,3}$ -Kante kann der Oxidationsgrad des Eisens ermittelt werden, da das integrale Intensitätsverhältnis $I(L_3)/I(L_2)$ der weißen Linien der Fe $L_{2,3}$ Kante nach van Aken et al. (1998a) über eine universelle Kurve mit dem Verhältnis von $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ korreliert ist. Die Position der Si K -Kante enthält Informationen über die Koordinationszahl von Silizium (z.B.: Sharp et al., 1996; Poe et al., 1997; van Aken et al., 1998b). Sämtliche Spektren sind an extrem dünnen Probenstellen unter Beugungsbedingungen mit einem Konvergenzwinkel von $\alpha = 8$ mrad und einem Eintrittswinkel $\beta = 2,7$ mrad bei einer Energiedispersion von 0,1 eV aufgenommen worden. Die energetische Auflösung beträgt 0,8 eV an der Fe $L_{2,3}$ Kante und 1,0 eV an der Si bzw. 1,2 eV an der Al K -Kante. Um Strahlungsschäden an den Proben zu verhindern, ist ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Probenhalter verwendet worden. Anschließend ist von allen Spektren ein Dunkelstromspektrum subtrahiert und das erhaltene Spektrum durch ein normiertes Konversionsspektrums geteilt worden, um geringfügige Beleuchtungs- und Empfindlichkeitsunterschiede im Photodiodenfeld zu korrigieren. Die Untergrundintensität ist mittels einer an das Vorkantenspektrum angefügteten abfallenden Exponentialfunktion abgezogen worden, anschließend ist das Spektrum anhand der „low loss“-Spektren durch eine Fouriertransformation entfaltet worden, um Mehrfachstreuungsanteile zu entfernen (Egerton, 1986).

4. Ergebnisse und Interpretationen im System CaSiO_3 - $\text{CaFeO}_{2,5}$

Eine Auflistung aller bei der Auswertung verwendeten Experimente ist zusammen mit den jeweiligen Versuchsbedingungen und den resultierenden Produktphasen in Tabelle 4.1. gegeben. Die einzelnen aufgetretenen Phasen werden im folgenden zuerst beschrieben und anschließend ihre Gleichgewichts-Phasenbeziehungen in Abhängigkeit der jeweiligen P - T - x Bedingungen erläutert.

Tab. 4.1. Auflistung der jeweiligen Versuchsbedingungen zusammen mit den erhaltenen Produkt-Phasen

Probe	Versuch	Ausgangs- material	Kapsel	P_{Probe} [GPa]	Temp [°C]	Zeit [h]	Produkt-Phasen ^d
SF20P13A	S2940	SF20G1	Re ^b	16	1300 ^c	6	Pv + D-Pv
SF20P14A	H1510	SF20O1	Re	16	1400	5	Pv + D-Pv + Ca-F
SF20P15A	H1748	SF20G1	Au ^b	16	1500	3	Pv + D-Pv
SF40I14A	H1648	Z258	Re	9	1400	6	C_2S + Gt + Ca-F(7)
SF40J14A	S2777	SF40G1	Re ^b	10	1450	5	C_2S + Gt + Ca-F(9)
SF40J14B	Z258	SF40G1	Re ^b	10,5	1400	5	D-Pv + C_2S + Gt + Ca-F(15)
SF40L14A	S2780	SF40G1	Re ^b	12	1400	5	D-Pv + Tr.[Ca-F(14)]
SF40L14B	S2865	Z258	Re ^b	12	1400	6	D-Pv + Tr.[C_2S + Ca-F(8)]
SF40N14A	H1640	SF40G1	Re	14	1400	5,5	D-Pv + Tr.[Ca-F]
SF40O15A	H1887	SF40B1	Au	14,8	1450	5	D-Pv + Gt + CaO
SF40P10A	S2789	SF40G1	Re ^b	16	1000	17,5	D-Pv + Tr.[Ca-F]
SF40P12A	S2779	SF40G1	Re ^b	16	1200	10	D-Pv + L.[C_2S + Ca-F]
SF40P14B	H1520	SF40O1	Pt/PtO ₂	16	1400	4,33	D-Pv + Gt + L.[Ca-F(25) + C_2S]
SF40P14A	H1496	SF40O1	Re ^b	16	1400	5	D-Pv + Pv + Ca-F(10)
SF40P14C	H1523	SF40G1	Re ^b	16	1400	5	D-Pv + Tr.[Ca-F(7)]
SF40P15A	H1774	SF40G1	Mo	16	1450 ^c	5	C_2S + Pv + FeO
SF40P16A	H1473	SF40O1	Re	16	1600	4	D-Pv + L.[Pv + Ca-F(5)]
SF40P16B	H1515	SF40O1	Re ^b	16	1600	4	D-Pv + Pv + Ca-F(5)
SF40P16C	H1585	SF40G1 ^a	Re ^b	16	1600	6	D-Pv + Pv + Re-Pv + Ca-F(5)
SF40P18A	S2774	SF40G1	Re ^b	16	1825 ^c	1	D-Pv + Liq + Tr.[C_2S + Gt]
SF40R15A	S2788	SF40O2	Re	18	1500	6	D-Pv + Re-Pv + Pv + Ca-F(15)
SF40T18A	H1574	SF40G1	Re ^b	20	1800	1	D-Pv + Pv + Ca-F(10)
SF40Y18A	H1802	SF40G1	Re	25	1800	1	Pv + C_2S + CfF
SF60D12A	S2915a	SF60O1	Au	3,8	1200	10	C_2S + Ca-F(18)
SF60P14A	H1647	SF60O1	Re ^b	16	1400	5	C_2S + Ca-F(18) + D-pv
SF60R14A	H1725	SF60O1	Au	18	1400	5	C_2S + CF + D-pv

SF70L14A	S2936	SF70O1	Au	12	1400	5	$\text{C}_2\text{S} + \text{CF} + \text{CaO}$
SF70P14A	S2866	SF70O1	Re ^b	16	1400	5	$\text{C}_2\text{S} + \text{Ca-F}(19) + \text{D-Pv} + \text{Re-Pv}$
SF70R14A	S2932	SF70O1	Au	18	1400	5	$\text{C}_2\text{S} + \text{CF} + \text{CaO}$
SF85D12A	S2915b	SF85O1	Au	3,8	1200	10	$\text{C}_2\text{S} + \text{CF} + \text{C}_2\text{F}$
SF85G12A	H1664	SF85O1	Re ^b	6,7	1200	12	$\text{C}_2\text{S} + \text{Ca-F}(17) + \text{Re-Pv}$
SF85P14A	S2882	SF85O1	Re ^b	16	1400	5	$\text{C}_2\text{S} + \text{Ca-F}(18) + \text{Re-Pv}$
SF85R14A	S2944	SF85O1	Au	18	1400	5	$\text{C}_2\text{S} + \text{CF} + \text{CaO}$
F100D08A	H1726	F100C1	Au	3,8	800	24	$\text{C}_2\text{F} + \text{weniger} [\text{CaO} + \text{CF}]$
F100D12A	H1687a	F100O1	Au	3,8	1200	10	$\text{C}_2\text{F} + \text{weniger} [\text{CaO} + \text{CF}]$
F100D12B	H1687b	F100B1	Au	3,8	1200	10	C_2F
F100E12A	H1695	F100C1	Au	4,2	1200	10	$\text{C}_2\text{F} + \text{Tr.}[\text{CF}]$
F100E08A	H1746	F100C1	Au	4,5	800	28	$\text{CF} + \text{CaO}$
F100E12C	S2929	F100C1	Au	4,8	1200	10	$\text{CF} + \text{CaO}$
F100E12B	S2922	F100C1	Au	5,4	1200	10	$\text{CF} + \text{CaO}$
F100G12B	S2901	F100B1	Au	6,8	1200	10	$\text{CF} + \text{CaO}$
F100P14B	S2890	F100O1	Au	16	1400	5	$\text{CF} + \text{CaO}$

Die Zusammensetzungen der einzelnen Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

^a dem Ausgangsmaterial ist zusätzlich etwas CaCl_2 - FeCl_2 Flux zugegeben worden.

^b Experiment bei gepufferter Sauerstoff fugazität von $\text{Re} - \text{ReO}_2$

^c Thermoelementdraht gebrochen; die Temperatureinstellung erfolgte über eine konstante, aus vorherigen Experimenten ermittelten Heizleistung

^d Abkürzungen der erhaltenen Produkt-Phasen bedeuten: *Pv*: amorphisierter Perowskit; *D-Pv*: geordneter Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$; *Re-Pv*: Re-haltiger Perowskit; *C₂S*: γ -, β - oder α_L -Modifikationen von Dicalciumsilikat Ca_2SiO_4 ; *Gt*: Andradit $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; *Ca-F*: Calciumferrit-Phasen (Gew% CaO); *CF*: Calciumferrit CaFe_2O_4 ; *C₂F*: Srebrodolskit $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$; *C₂F*: CaFe_3O_5 ; *FeO*: Wüstit FeO ; *CaO*: Calciumoxid; *Liq*: Schmelze; *Lf[...]*: Phasenanteile in Klammern < 5vol%; *Trf[...]*: Phasenanteile in Klammern < 2vol%;

Anmerkung: Versuche in Re-Kapseln mit Zusammensetzungen von $x > 0,6$ haben erheblich mit der Kapsel reagiert unter der Bildung eines Re-haltigen Defektperowskites der Stöchiometrie $\text{Ca}(\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{Re}_{1-x-y})\text{O}_{3-8}$, mit x zwischen 0,46 und 0,61, y häufig 0 bzw. < 0,12 und Re-Gehalten zwischen 0,33 und 0,5 pro Formeleinheit. Diese Versuche können daher nur eingeschränkt zur Auswertung verwendet werden.

4.1. Beobachtete Phasen

4.1.1. Sauerstoffdefekt-Perowskit: $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$

4.1.1.1. Synthese und Stabilität

In einer Vielzahl von Experimenten ist bei verschiedenen P - T -Bedingungen sowie Ausgangszusammensetzungen ein Perowskit mit Sauerstoffdefekten der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ aufgetreten (s. Tab. 4.1). Auf der Zusammensetzung $x = 0,4$ kristallisiert diese Phase nahezu phasenrein bei Drücken zwischen ca. 11 und 20 GPa, Temperaturen zwischen ca. 1000°C und 1800°C und einer gepufferten Sauerstoff fugazität von Re-ReO_2 . In nicht gepufferten Re- oder Au-Kapseln tritt sie bei Verwendung eines ausreichend

oxidierten und homogenen Ausgangsmaterials (SF40G1) auf. Je nach Synthesetemperatur werden ca. 5 - 25 μm große, leicht plättchenförmige Kristalle gebildet. Im Gegensatz zu reinem CaSiO_3 -Perowskit, welcher bereits während der Dekompression amorphisiert, bleibt der Sauerstoffdefekt-Perowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ strukturell beim Abschrecken auf Raumbedingungen erhalten. Das relativ große Stabilitätsfeld dieser Phase ist in Abb. 4.1 graphisch dargestellt und mit der Stabilität von reinem CaSiO_3 -Perowskit verglichen.

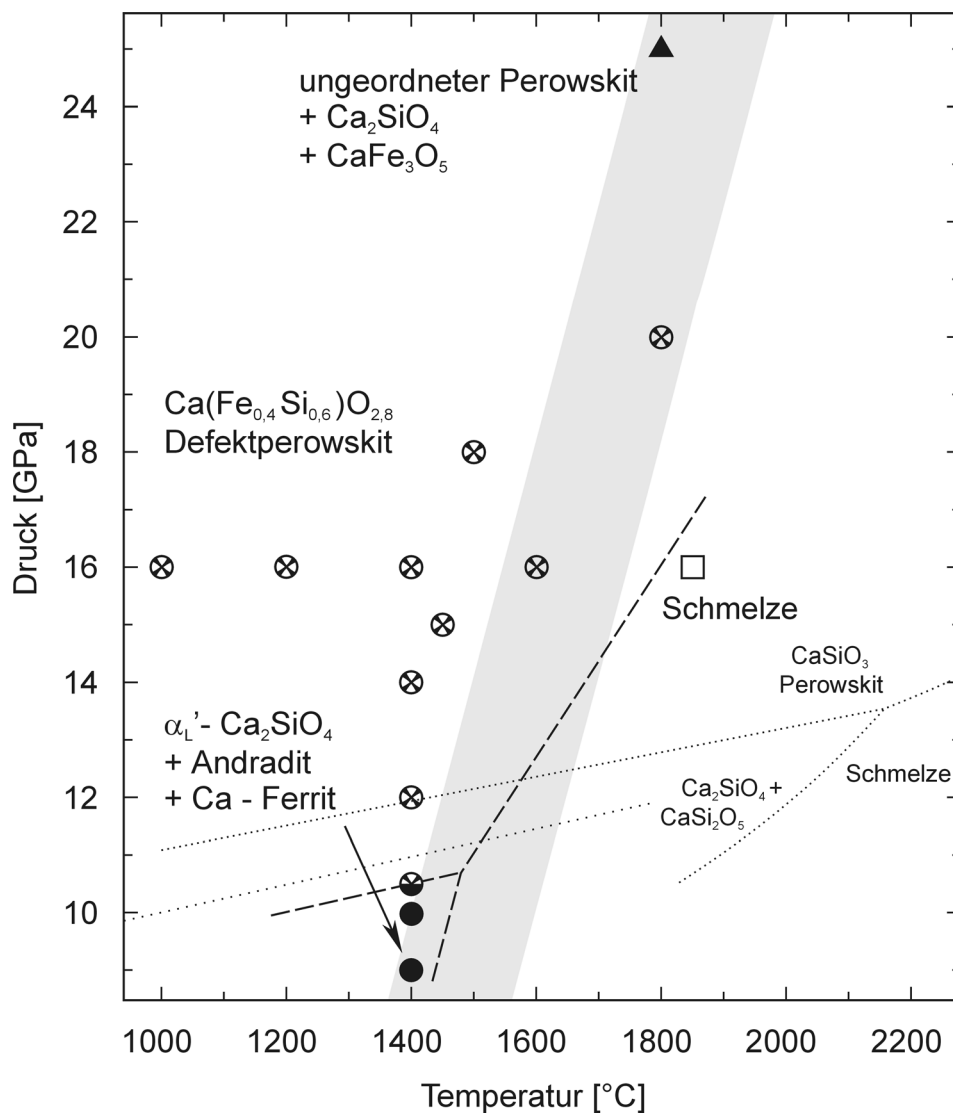


Abb. 4.1 P - T -Stabilitätsfeld des Defektperowskits $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ bei einer relativ hohen Sauerstofffugazität von Re-ReO_2 . Die verwendeten Symbole stehen für folgende Versuchsergebnisse: *Sterne*: Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$; *Dreieck*: Hochdruck-Phasenassoziation mit eisenärmeren ungeordnetem Defektperowskit; *Viereck*: Schmelze; *ausgefüllte Kreise*: Tiefdruck-Phasenassoziation. Zusätzlich eingezeichnet ist ein vereinfachtes Phasendiagramm (*gestrichelt*), um das Stabilitätsfeld des Defektperowskits mit jenem von reinem CaSiO_3 -Perowskit (*punktiert*) vergleichen zu können. Die *fein-punktierte* Linie bezieht sich dabei auf eine Studie mit abgeschreckten Proben von Gasparik et al. (1994) und die *grob-punktierte* Linie auf eine in situ Untersuchung von Wang und Weidner (1994). Die *grau schattierte Fläche* zeigt grob die zu vermutenden P - T -Bedingungen des Erdmantels (nach Herzberg et al., 1996).

Die untere Stabilitätsgrenze des Defektperowskits ist durch Experiment Z258 (10,5 GPa, 1400°C) festgelegt, in welchem ca. 70 Vol.% Defektperowskit mit 30 Vol.% der Tiefdruck-Phasenassoziation Ca_2SiO_4 , Andradit und einer calciumarmen Ferritphase koexistieren. Nachfolgende Experimente (S2865 und H1648) mit den Produktphasen von Z258 als Startmaterial bei 1,5 GPa höherem bzw. niedrigerem Druck haben weitgehend vollständig zu der entsprechenden Hochdruck- bzw. Tiefdruck-Phasenassoziation reagiert. Dies belegt eindeutig, dass Experiment Z258 die Phasenassoziation der univarianten Reaktionskurve wiedergibt, und dass der Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ eine stabile Verbindung und kein metastabiles Reaktionsprodukt darstellt. Experiment S2774 ist bei 16 GPa und ca. 1820°C überwiegend aufgeschmolzen gewesen, erkennbar an nadelförmigen, aus der Schmelze abgeschreckten Kristallen, welche vom nicht geschmolzenen Ende der Kapsel in die Schmelze gewachsen sind. Die Aufschmelzung erklärt auch die abnormalen chemischen Zusammensetzungen (ca. $x = 0,21$) und deren hohe Re-Gehalten (7% pfu.), welche relativ homogen über die aufgeschmolzenen Bereiche verteilt sind und mit der Löslichkeit des ReO_2 Puffers in der Schmelze zusammenhängen. Bei einem Druck von 25 GPa ist der Defektperowskit nicht mehr stabil und zerfällt in eine vermutlich ungeordnete Perowskit-Phase mit niedrigeren Eisengehalten sowie Ca_2SiO_4 und CaFe_3O_5 .

Ein Syntheseversuch in einer Molybdänkapsel (H1774) zeigt, dass der Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ bei niedrigen Sauerstoff fugazitäten nicht stabil ist. Aufgrund des oxidierten Ausgangsmaterials wird er zwar anfangs noch gebildet, die Körner zerfallen dann aber vom Rand her in ein feinkörniges Gemisch aus Ca_2SiO_4 , CaSiO_3 und FeO (Abb. 4.2).

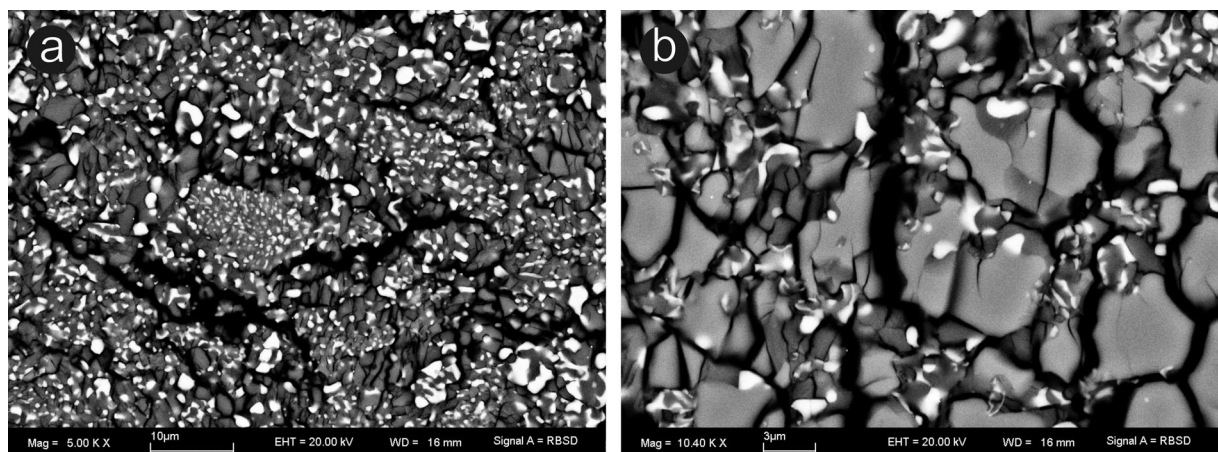


Abb. 4.2 SEM-Rückstreuelektronenbilder vom Zerfall des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits (H1774) bei niedriger Sauerstoff fugazität. **a:** Kapselrand, zu erkennen sind nur die Phasen Wüstit (FeO , *hell*) und Dicalciumsilikat (Ca_2SiO_4 , *mittelgrau*). **b:** In der Probenmitte sind noch wenige restliche Körner des Defektperowskits vorhanden (*hellgrau*), welche vom Rand her in ein feinkörniges Phasengemisch aus Wüstit (*hell*) und Dicalciumsilikat bzw. relativ reinem CaSiO_3 -Perowskit zerfallen (*mittelgrau*).

Nach einer Syntheszeit von 5 h existieren nur noch in der Mitte der Probenkapsel wenige Körner des Defektperowskits mit deutlich ausgebildetem Reaktionssaum. Eine höhere Sauerstoff fugazität, wie sie durch einen Pt-PtO₂ Puffer erreicht wird (H1520), führt neben der Kristallisation des Defektperowskits zur metastabilen Bildung von 3-30 µm großen Andraditen (s. Ähnlichkeiten im aluminiumhaltigen System).

Die Phasenbreite des Defektperowskits ist sehr gering. Mikrosondenanalysen geben üblicherweise exakt die Stöchiometrie $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ wieder. Lediglich einige Versuchsergebnisse mit dem nicht ausreichend homogenen Startmaterial SF4001 zeigen deutliche Anteile an metastabilen Calciumferriten und großen CaSiO_3 -Perowskiten (z.B.: H1473, H1496 und H1515) und eisenarme Defektperowskite mit Zusammensetzungen von $x = 0,38$. Dagegen sind in einer eisenreicheren Ausgangszusammensetzung von $x = 0,6$ keine Defektperowskite mit einer eisenreicheren Zusammensetzung als $x = 0,4$ aufgetreten. Einige repräsentative und gemittelte Mikrosondenanalysen von Defektperowskiten, welche unter verschiedenen P - T - x - Bedingungen synthetisiert worden sind, sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tab. 4.2 Mikrosondenanalysen von $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskiten, welche bei unterschiedlichen P, T, x Bedingungen synthetisiert worden sind. Die Zahlen in Klammern bezeichnen 1σ Standardabweichung, berechnet aus dem Durchschnittswert von 10 bis 30 Einzelanalysen und beziehen sich auf die letzten angegebene Stellen.

Versuch	S2865	H1473	S2789	S2788	H1574	H1725
T	1400°C	1600°C	1000°C	1500°C	1800°C	1400°C
P	12 GPa	16 GPa	16 GPa	18 GPa	20 GPa	18 GPa
x (Startmat.)	0,400	0,400	0,400	0,400	0,400	0,600
SiO ₂	29,13 (17)	30,18 (24)	29,10 (28)	29,18 (13)	29,30 (12)	28,43 (9)
Fe ₂ O ₃	24,86 (15)	24,30 (25)	25,42 (44)	25,44 (27)	25,50 (16)	25,23 (22)
CaO	45,50 (17)	45,32 (20)	45,23 (21)	45,34 (17)	45,42 (26)	45,58 (22)
ReO ₂	0,44 (35)	0,00* (00)	0,13 (22)	0,23 (15)	0,21 (26)	0,13 (20)
Total	99,92	99,80	99,88	100,20	100,43	99,38
Si ⁴⁺	0,602 (3)	0,622 (4)	0,602 (5)	0,602 (2)	0,603 (2)	0,591 (2)
Fe ³⁺	0,387 (2)	0,377 (4)	0,395 (7)	0,395 (4)	0,395 (2)	0,394 (3)
Ca ²⁺	1,008 (3)	1,001 (3)	1,002 (4)	1,002 (3)	1,001 (3)	1,014 (3)
Re ⁴⁺	0,003 (2)	0,000* (0)	0,001 (1)	0,001 (1)	0,001 (1)	0,001 (1)
Kationen	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Anionen	2,798	2,811	2,800	2,801	2,801	2,788
x (berechnet)	0,391	0,377	0,397	0,396	0,396	0,400

*) bei H1473 ist der Rheniumgehalt nicht analysiert.

4.1.1.2. Optischen Eigenschaften

Im optischen Mikroskop ist der Sauerstoffdefektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ leicht an seiner hellen, grünlich-braunen Eigenfärbung zu erkennen (Abb. 4.3) sowie an einer relativ hohen Lichtbrechung. Synthesen in einer Rheniumkapsel besitzen häufig sehr dünne kräftiger grün gefärbte Ränder, welche im Rückstreuелеktronenbild der Mikrosonde heller erscheinen und vermutlich auf geringfügig erhöhte Rheniumgehalte zurückzuführen sind. Diese sind jedoch analytisch nicht nachweisbar, da die Ränder für Mikrosondenanalysen zu schmal sind. Bei gekreuzten Polarisatoren (Abb. 4.3) zeigt der Defektperowskit eine überraschend hohe Doppelbrechung von $n_\gamma - n_\alpha \approx 0,04$ (Grün der dritten Ordnung), bestimmt an geeigneten Dünnschliffen von großen Kristallen aus Versuch S2788. Isolierte Kristalle aus Versuch S2788 mit einem plättchenförmigen Habitus entlang der monoklinen (001)-Fläche (evtl. Spaltfläche) zeigen bei konoskopischer Betrachtungsweise, dass die spitze Bisektrix der optischen Indikatrix senkrecht zu dieser Fläche orientiert ist und der optische Achsenwinkel relativ klein ist. Die Kristalle sind optisch negativ. Bei gekreuzten Polarisatoren zeigen sie entlang dieser Orientierung eine tintenblaue bis türkisblaue Interferenzfarbe, welche als Überlagerung von anomal blauen Interferenzfarben mit der grünlichen Eigenfärbung interpretiert wird. Teilweise vorhandene Zwillingslamellen (s. Kap. 4.1.1.4.) sind entlang dieser Orientierung leicht anhand ihrer Interferenzfarbe zu unterscheiden, ferroelastische Zwillingslamellen weisen nur eine geringfügig höhere oder niedrigere Doppelbrechung auf, während Zwillinge des Wachstumsgesetzes eine erheblich höhere Interferenzfarbe zeigen.

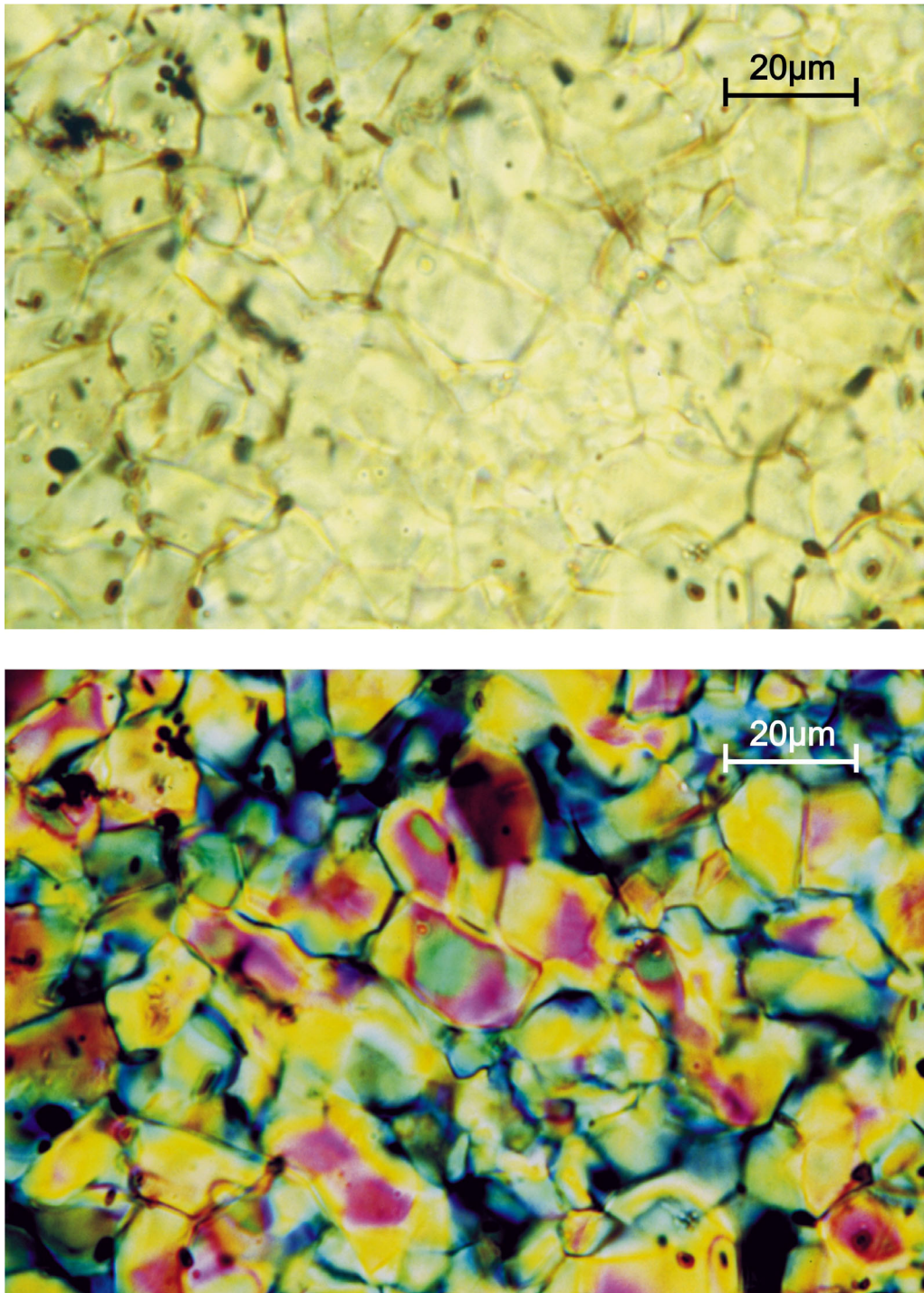


Abb. 4.3 Fotografie eines Dünnschliffs der $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskite (H1523) unter dem optischen Mikroskop. Bei nicht polarisiertem Licht ist der Defektperowskit an seiner grünlich-braunen Eigenfärbung und einer hohen Doppelbrechung zu erkennen, bei den opaken Einschlüssen handelt es sich um calciumarme Ferritphasen (*oben*). Bei gekreuzten Polarisatoren (*unten*) zeigt der Defektperowskit eine überraschend hohe Interferenzfarbe bis zu einem Grün der dritten Ordnung.

4.1.1.3. Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie, Elektronenbeugung und hochauflösender Elektronenmikroskopie

Ein Pulverdiffraktogramm des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits mit einem sehr guten Verhältnis von Reflex zu Untergrundrauschen ist am Beispiel der Versuchsprodukte von H1523 in Abbildung 4.4 dargestellt (Stoe - Diffraktometer, $\lambda = \text{Co } K\alpha_1$). Es kann als quasi einphasig bezeichnet werden, da als zusätzliche Phase lediglich Spuren einer calciumarmen Ferritphase vorhandenen sind, deren intensivster Reflex bei $d = 2,71 \text{ \AA}$ liegt und nur mit einer relativen Intensität von $< 1\%$ zum gesamten Diffraktogramm beiträgt.

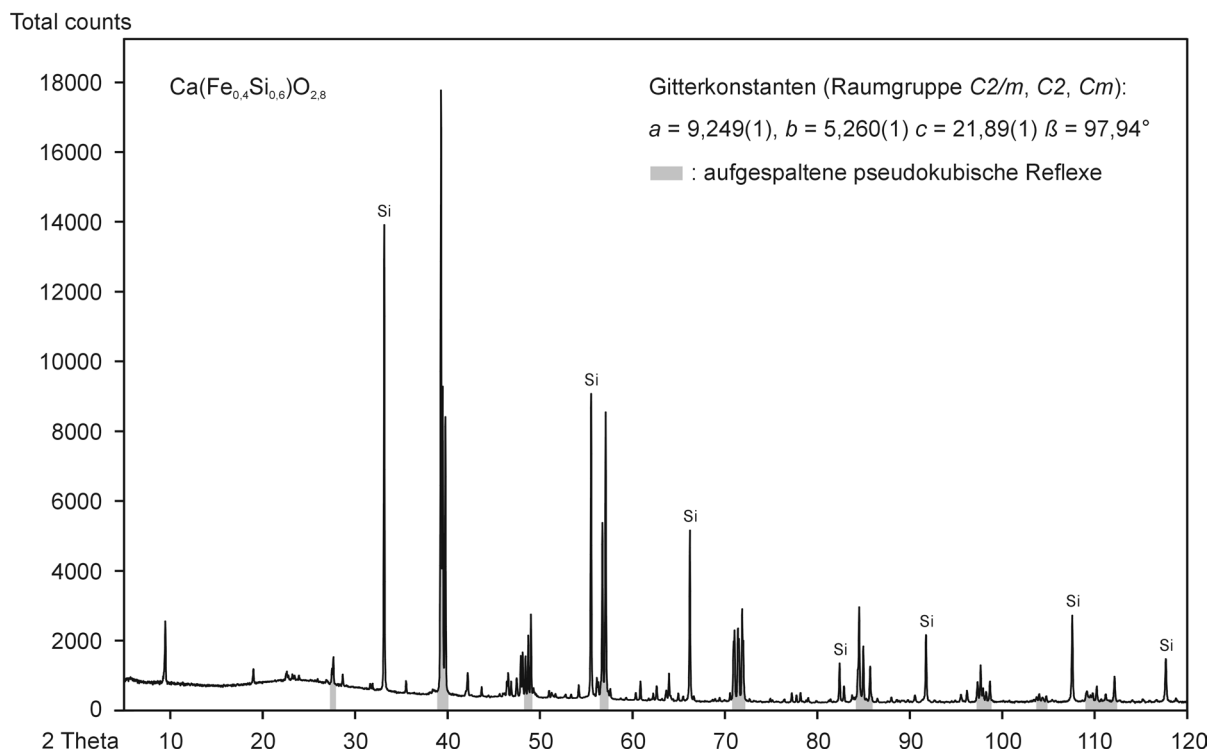


Abb. 4.4 Pulverdiffraktogramm des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits. Grau markierte Reflexgruppen können mit einer pseudokubischen Gitterkonstante von $3,75 \text{ \AA}$ indiziert werden, die tatsächliche Symmetrie ist jedoch C -zentriert monoklin, wie Verfeinerungen des LeBail-Algorithmus anhand der angegebenen Gitterkonstanten belegen. Mit Si gekennzeichnete Reflexe stammen von einem internem Silizium-Standard.

Das Diffraktogramm des Defektperowskits ist anhand von aufgespaltenen pseudokubischen Reflexen mit hoher Intensität (in Abb. 4.4 grau unterlegt) und einer Vielzahl von dazwischenliegenden schwachen Überstrukturreflexen charakterisiert. Ein schwacher Anstieg im Untergrund zwischen $2\theta = 16^\circ$ und 32° kann auf die Verwendung von Nagellack als Bindemittel zurückgeführt werden. Die Gitterkonstante der pseudokubischen Reflexe beträgt

$a_{\text{pc}} = 3,75 \text{ \AA}$. Die Indizierung aller Reflexe ist dagegen nur in einer wesentlich größeren Zelle mit monokliner Symmetrie möglich. Die entsprechenden monoklinen Gitterkonstanten (Tab. 4.3) sind mit Hilfe des LeBail-Algorithmus und einem resultierenden R_p - Faktor von ca. 4 % gefittet worden, welcher für ein verlässliches Ergebnis steht. Bei dieser Indizierung treten als systematische Auslöschungen nur hkl -Reflexe mit geradem $h + k$ auf. Diese Auslöschungsregel ist sowohl mit Hilfe der Elektronenbeugung als auch anhand von über 2000 Einzelreflexen eines Einkristalldiffraktometers mit Drehanode bestätigt und beschränkt somit die Zahl der möglichen Raumgruppen auf die drei C -zentrierten monoklinen Raumgruppen $C2/m$, $C2$ und Cm . Eine Auflistung von monoklin als auch pseudokubisch indizierten Reflexen mit relativen Intensitäten größer als 0,5% ist in Anhang A1.1 aufgeführt (GSAS Programm).

Tab. 4.3 Auflistung der verfeinerten monoklinen Gitterkonstanten des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits zusammen mit berechneten Gitterkonstanten pseudosymmetrischer Gitteraufstellungen. Gitterkonstanten der pseudo-orthorhombischen Aufstellung sind in einer monoklinen Aufstellung verfeinert worden und weichen geringfügig aber signifikant von der orthorhombischen Symmetrie ab. Eine aus den monoklinen Gitterkonstanten und der Annahme von 20 Formeleinheiten pro Einheitszelle (Überstruktur und C -Zentrierung) errechneten Dichte beträgt $3,91 \text{ g cm}^{-3}$.

Zellaufstellung	$a [\text{\AA}]$	$b [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	$\alpha [^\circ]$	$\beta [^\circ]$	$\gamma [^\circ]$	$R_p [\%]$
mkl	9,2486 (2)	5,2596 (1)	21,890 (1)	90,00	97,94 (1)	90,00	4,25
pseudo-kub	3,75	3,75	3,75	90,00	90,00	90,00	--
pseudo-rh	21,89	21,89	21,89	13,90	13,90	13,90	--
pseudo-hex	5,300	5,300	65,04	90,00	90,00	120,0	--
pseudo-rth	9,2492 (2)	5,2597 (1)	65,035 (1)	90,00	90,16 (1)	90,00	3,65

Die genannten Symmetrien und Gitterkonstanten können am TEM mit Hilfe der Elektronenbeugung verifiziert werden. Indizierte Beugungsbilder der beiden wesentlichsten Hauptzonenachsen $[010]$ und $[100]$ sind zusammen mit den zugehörigen Hochauflösungsbildern in Abbildung 4.5 dargestellt. Pseudokubische Reflexe zeigen auch hier wieder eine hohe Intensität. Ein Vergleich der monoklinen mit der pseudokubischen Indizierung ergibt, dass der monokline 0010 - Reflex identisch mit dem pseudokubischen 111 -Reflex ist. Die große c -Gitterkonstante von $21,89 \text{ \AA}$ ist folglich in einer 10-fachen Überstruktur entlang der pseudokubisch dreizähligen Achse begründet. Im Vergleich zur Röntgenbeugung sind in der Elektronenbeugung aufgrund der deutlich höheren Streufaktoren, auch $00l$ -Reflexe mit ungeradem l deutlich zu erkennen, lediglich in seltenen Fällen sind diese in der Elektronenbeugung scheinbar ausgelöscht (z.B. Kap. 4.1.1.4, Abb. 4.9.A’’).

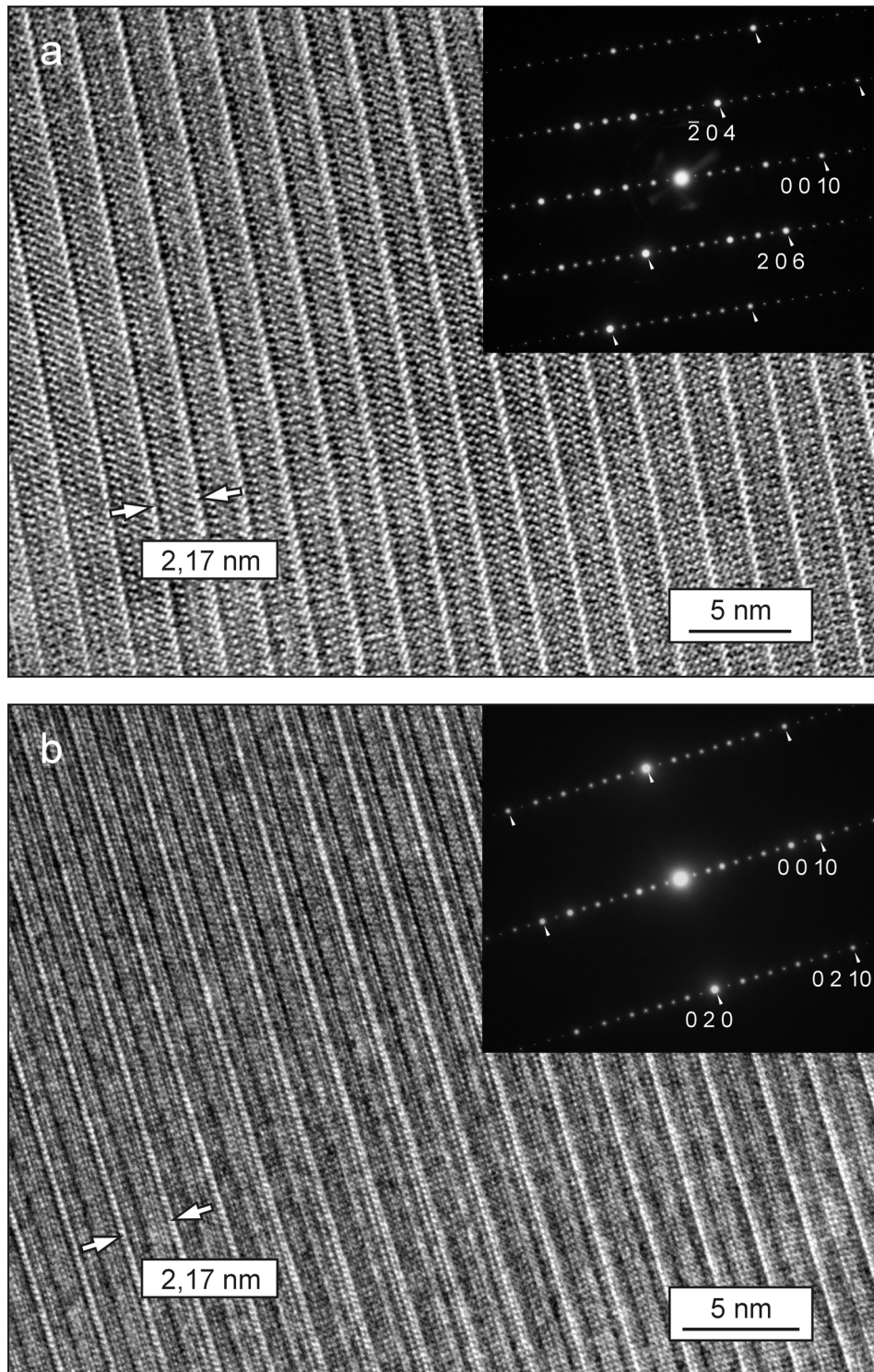


Abb. 4.5 HRTEM-Abbildungen und zugehörige Beugungsbilder des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits entlang der beiden wichtigsten Hauptzonenachsen **a** $[010]$ und **b** $[100]$. Einige der intensiven pseudokubischen Reflexe sind in den Beugungsbildern mit einem *Pfeil* markiert, die angegebenen *Indizes* beziehen sich auf das monokline Gitter. Die vollständige Ordnung der 10-fachen Überstruktur entlang der pseudokubischen $[111]$ -Richtung ist deutlich anhand von scharfen $00l$ -Reflexen zu erkennen, wovon der monokline 0010 -Reflex identisch mit dem pseudokubischen 111 -Reflex ist.

Da diese Reflexe grundsätzlich als scharfe Punkte ohne jegliche „streaks“ erscheinen, kann auf eine vollständige Ordnung der Überstruktur geschlossen werden. In TEM-Hochauflösungsabbildungen entlang der genannten Hauptzonenachsen (Abb. 4.5) ist die 10-fache Überstruktur deutlich an geordneten hellen Schichten mit 21,68 Å Abstand zu erkennen, welche als vollständig geordnete Sauerstoffdefektlagen interpretiert werden können. Die Lagen zwischen diesen Schichten erscheinen als helle Punktreihen entlang pseudokubischer Richtungen.

Eine detailliertere Untersuchung des monoklinen Gitters ergibt, dass dieses Gitter nur geringfügig von einer rhomboedrischen Symmetrie verzerrt ist. Eine Unterscheidung der echten a - bzw. b - Richtung von den äquivalenten Richtungen im rhomboedrischen System ist aufgrund der ähnlichen Netzebenenabstände in Elektronenbeugungsbildern extrem schwierig, auch die Winkel weichen im Fall der pseudoäquivalenten Richtungen nur um ca. $0,1^\circ$ ab. Allgemein wird hier daher nicht zwischen diesen symmetrieäquivalenten Richtungen unterschieden. Die exakte Gitterverzerrung lässt sich aus den monoklinen Gitterkonstanten errechnen, bei konstant gehaltener monokliner b -Achse ist die monokline a -Achse um 1,5% länger gegenüber der entsprechenden Richtung im rhomboedrischen System und die rhomboedrische dreizählige Achse ist im monoklinen System um $0,16^\circ$ verkippt. Der kristallographische Bezug der verschiedenen Gitteraufstellungen ist anhand beliebig gewählter Achsenabschnitte in Abbildung 4.6 verdeutlicht. Einheitszellen rhomboedrischer Raumgruppen können grundsätzlich rhomboedrisch-primitiv oder in einer dreimal größeren zentrierten hexagonalen Zelle aufgestellt werden. Die Beziehung zwischen beiden Zellen ist in Abbildung 4.6a gezeigt. Für den hier benötigten Bezug zwischen den verschiedenen Zellaufstellungen ist die hexagonale Aufstellung zu bevorzugen, da diese unter Verwendung der selben Gitterpunkte C -zentriert aufgestellt werden kann (s. Abb. 4.6b). Wird nun das Gitter entlang der a -Achse dieser großen Zelle etwas verzerrt, so wäre das Gitter metrisch C -zentriert orthorhombisch und die dreizählige Symmetrie der trigonalen Zelle wäre damit entfallen. Eine geringfügige Verkipfung der c -Achse hin zu einem größeren β -Winkel (z.B. $0,16^\circ$ bei Raumtemperatur in $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$) führt zu einer monoklinen Zelle, welche sechsmal größer ist als die entsprechend primitiv aufgestellte Zelle. Als konventionelle monokline Zelle muss daher eine C -zentrierte kleinere Zelle gewählt werden. Die a - und b - Gittervektoren dieser Zelle sind identisch mit der großen Zelle, für die c -Achse wird ein Gitterpunkt gewählt, welcher in der zentrierten hexagonalen Aufstellung innerhalb der Zelle liegt. Der c -Gittervektor ist somit identisch mit einem der rhomboedrischen Gittervektoren. Die Gitterkonstanten der wichtigsten Zellaufstellungen sind ebenfalls in Tabelle 4.3 angegeben.

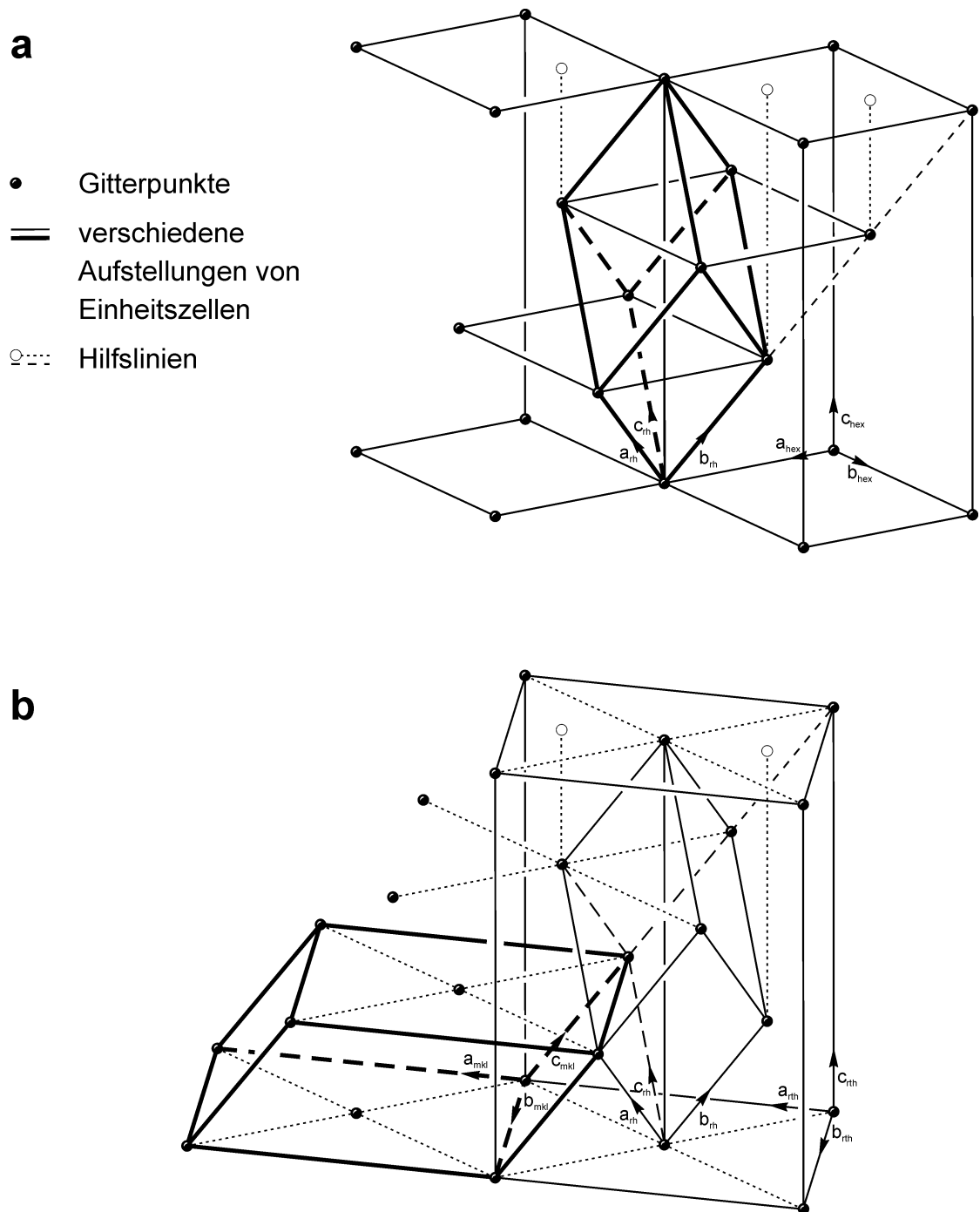


Abb. 4.6 Zusammenhang zwischen den verschiedenen kristallographischen Gitteraufstellungen. Im oberen Teil **a** der Abbildung ist die Beziehung zwischen einer rhomboedrischen (*rh*) und einer hexagonalen (*hex*) Aufstellung anhand beliebig gewählter Achsenabschnitte dargestellt (nach Giacovazzo, 2000, S.21); im unteren Teil **b** ist selbiges Gitter *C*-zentriert aufgestellt. Unter der Annahme einer geringfügigen Gitterverzerrung entlang der a_{rh} -Richtung, wäre dieses Gitter metrisch orthorhombisch (*rth*). Als konventionelle Aufstellung ist jedoch eine dreimal kleinere *C*-zentrierte monokline (*mkl*) Zelle zu wählen.

Mathematisch kann die Änderung der Zellaufstellung als Basistransformation beschrieben werden. Entsprechend der Konvention aus den International Tables for Crystallography (1984) Seiten 70-79 seien folgende Vektoren Reihenvektoren:

$$\text{Basisvektoren:} \quad \vec{a} = (a, b, c)$$

$$\text{Millersche Indizes:} \quad \vec{h} = (h, k, l)$$

und folgende Vektoren Spaltenvektoren:

$$\text{Reziproke Basisvektoren:} \quad \vec{a}^* = (a^*/b^*/c^*)$$

$$\text{Atomkoordinaten:} \quad \vec{x} = (x/y/z)$$

Die Basistransformation aller als kovariant bezeichneter Größen (hier Reihenvektoren, wie \vec{a} oder \vec{h}) erfolgt durch die Transformationsmatrix \mathbf{P} nach folgender Gleichung:

$$\vec{a}_{\text{neu}} = \vec{a}_{\text{alt}} \cdot \mathbf{P} \quad \text{bzw.} \quad \vec{h}_{\text{neu}} = \vec{h}_{\text{alt}} \cdot \mathbf{P}; \quad (1)$$

Alle als kontravariant bezeichneten Größen (hier Spaltenvektoren, wie \vec{a}^* oder \vec{x}) verhalten sich invers zu den kovarianten Größen und werden folglich mit einer zu der obigen Gleichung inversen Gleichung transformiert:

$$\vec{a}^*_{\text{neu}} = \mathbf{Q} \cdot \vec{a}^*_{\text{alt}} \quad \text{bzw.} \quad \vec{x}_{\text{neu}} = \mathbf{Q} \cdot \vec{x}_{\text{alt}}; \quad \text{mit} \quad \mathbf{Q} = \mathbf{P}^{-T} \quad (2)$$

Ein in sich konsistenter Satz an Transformationsmatrizen, mit welchen die verschiedenen Gitteraufstellungen analog zu Abbildung 4.6 ineinander überführt werden können, ist in Tabelle 4.4 gegeben. Für weitere mögliche Transformationen zu trigonal symmetrieäquivalenten Aufstellungen sei auf die International Tables for Crystallography (1984) verwiesen.

Mit Hilfe dieser Transformationsmatrizen und den Gleichungen (1) und (2) können sämtliche Basisvektoren, Millerschen Indizes sowie Atomkoordinaten im reellen Raum ebenso wie die reziproken Gitterkonstanten für alle genannten Gitteraufstellungen berechnet werden. Transformationen in umgekehrter Richtung erfolgen durch Verwendung der \mathbf{Q} Matrix anstelle der \mathbf{P} Matrix und vice versa. Eine Reihung einzelner Transformationsschritte resultiert mathematisch in der Multiplikation der entsprechenden Transformationsmatrizen, so berechnet sich z.B. die Transformationsmatrix vom pseudokubischen ins pseudorhomboedrische System aus der Multiplikation der $\mathbf{P}_{\text{pc} \rightarrow \text{hex}}$ Matrix mit der $\mathbf{P}_{\text{hex} \rightarrow \text{rh}}$ Matrix.

Tab. 4.4 Transformationsmatrizen, um die pseudokubische Gitteraufstellung und alle in Abbildung 4.6 gezeigten Gitteraufstellungen ineinander überführen zu können. Die benötigten Gleichungen sind im Textteil erläutert.

Transformation	P	$Q = P^{-1}$
kubisch \rightarrow monoklin	$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 3 \\ 1 & 1 & 3 \\ \bar{2} & 0 & 4 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{3}{10} \\ \frac{\bar{1}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{10} & \frac{1}{10} & \frac{1}{10} \end{pmatrix}$
kubisch \rightarrow hexagonal	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 10 \\ 1 & 0 & 10 \\ \bar{1} & 1 & 10 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{\bar{1}}{3} & \frac{2}{3} & \frac{\bar{1}}{3} \\ \frac{\bar{2}}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{30} & \frac{1}{30} & \frac{1}{30} \end{pmatrix}$
hexagonal \rightarrow monoklin	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \frac{\bar{1}}{3} \\ \bar{1} & 1 & \frac{1}{3} \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\bar{1}}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$
hexagonal \rightarrow orthorhombisch	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\bar{1}}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
hexagonal \rightarrow rhomboedrisch	$\begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{\bar{1}}{3} & \frac{\bar{1}}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{\bar{2}}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 1 \end{pmatrix}$

4.1.1.4. Mikrostruktur

Die Mikrostruktur des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ - Defektperowskits ist von polysynthetischen Zwillingen geprägt. Darüber hinaus sind die Kristalle arm an Versetzungen. Ihr Fehlen innerhalb der Zwillingswände belegt, dass es sich nicht um Deformationszwillinge handelt. In manchen Kristallen treten nadelförmige Zwillingsdomänen auf (Abb. 4.7), welche auf einen ferroelastischen Ursprung dieser Zwillinge hinweisen (Salje, 1993). Eine detaillierte Untersuchung der Orientierungsbeziehung zwischen Zwilling und Wirt mit Hilfe der Elektronenbeugung zeigt, dass in dem Defektperowskit je nach Synthesetemperatur zwei verschiedene Zwillingsgesetze existieren.

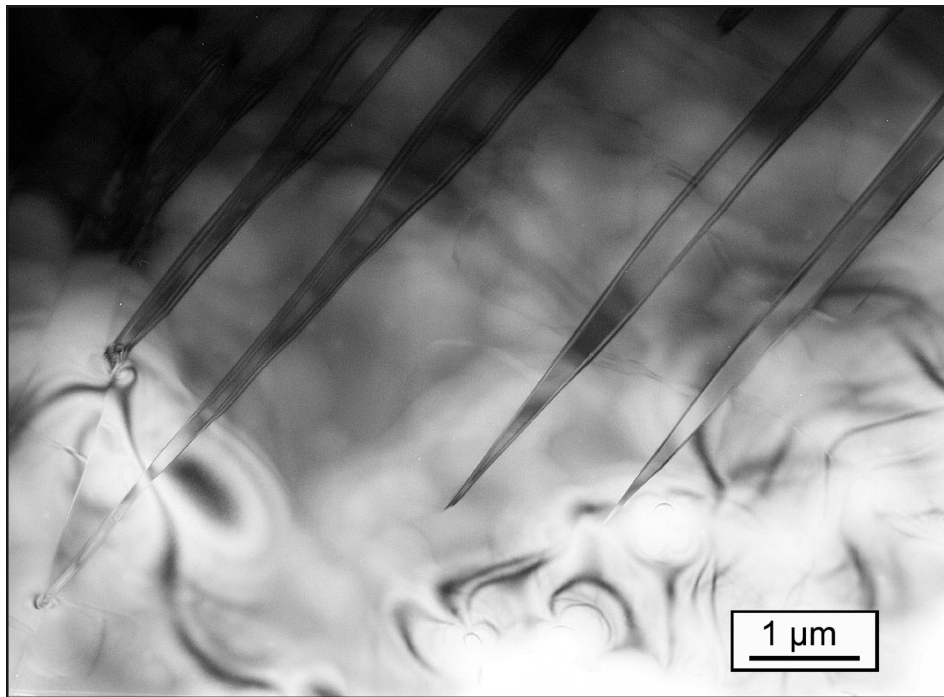


Abb. 4.7 TEM-Hellfeldabbildung ferroelastischer Zwillinge des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits (H1473) mit charakteristischen nadelförmigen Domänenenden. Polysynthetische Verzwillingung tritt üblicherweise in der Größenordnung von 1 µm auf.

a. Ferroelastische Transformationszwillinge

Unabhängig von der Synthesetemperatur weisen sämtliche untersuchte Proben ferroelastische Zwillinge auf, welche typischerweise ca. 0,1 - 1 µm dicke polysynthetische Zwillingslamellen mit unebenen Domänenwänden ausbilden. Teilweise haben sich diese von einer angrenzenden Domänenwand abgelöst und liegen als nadelförmige Zwillinge im Wirt vor. Elektronen-

beugungsbilder der Zwillinge und des Wirts zeigen eine identische Orientierung der c^* -Achse, welche annähernd parallel der Domänenwand verläuft. Die $h0l$ bzw. $0kl$ Reflexe sind häufig senkrecht der c^* -Achse geringfügig aufgespalten (s. Abb. 4.9.A'). Dieses Zwillingsgesetz lässt sich mittels einer dreizähligen Rotation erklären, und spiegelt folglich die Symmetrie des rhomboedrischen Systems wieder. Um das Auftreten und den kristallographischen Bezug zwischen den aufgespaltenen Reflexen zu verdeutlichen, ist in Abbildung 4.8 ein indiziertes reziprokes Gitter von allen drei möglichen Zwillingskomponenten dargestellt. Die Projektion erfolgt entlang der pseudo-dreizähligen c^* -Achse; eingezeichnet sind ausschließlich Reflexe zwischen $-\frac{1}{2} c^*$ und $+\frac{1}{2} c^*$, da alle weiteren Reflexe, welche für andere Schnitte benötigt werden, leicht durch Translation der gegebenen Reflexe um $n \cdot c^*$ konstruiert werden können. Mit + bzw. – gekennzeichnete Reflexe liegen $\frac{1}{3} c^*$ oberhalb bzw. unterhalb der Abbildungsebene. Ist der gerade beobachtete Kristall zufällig so orientiert, dass vom Wirt (entspricht dem schwarzem Koordinatensystem in Abbildung 4.8) die c^* - und die 110^* -Richtung (pseudo-rhomboedrisch symmetrieäquivalent zur a^* -Richtung) in Beugungsbedingung ist, so zeigen die Zwillinge eine Orientierung entsprechend den in Abbildung 4.8 grün oder violett dargestellten Koordinatensystemen. Lediglich im letzteren Fall wird eine Aufspaltung der Reflexe zu beobachten sein, da nur die d -Werte des violetten Koordinatensystems (c^* - und a^* -Achse in Beugungsbedingung) sich von jenen des schwarzen Koordinatensystems unterscheiden. Die d -Werte des grünen Koordinatensystems sind aber mit jenen des schwarzen Koordinatensystems identisch, die Reflexe sind lediglich um $0,271^\circ$ gegenüber diesem entlang der c^* -Achse verkippt. Folglich passieren im TEM auch die selben Reflexe die Objektiveblende, und die Zwillinge des grünen Koordinatensystems sind im Hellfeldbild nur gut zu erkennen, wenn der Kristall aus der perfekten Beugungsbedingung herausgekippt wird. Die Situation ändert sich, wenn der Kristall um die c^* -Achse um 30° verkippt ist, so dass nun die c^* - und b^* -Richtungen des Wirtskristalls in Beugungsbedingung sind. In diesem Fall werden die Zwillinge des grünen als auch des violetten Systems zu einer Aufspaltung und folglich zu einem deutlich sichtbaren Hellfeldkontrast führen, da beide nun eine pseudorhomboedrisch symmetrieäquivalente Richtung der b^* -Achse in Beugungsbedingung haben. Untereinander werden sie allerdings sehr schwer zu unterscheiden sein, und ihre Zwillingsgrenze wird aufgrund eines sehr ähnlichen Orientierungskontrastes im Hellfeldbild kaum sichtbar sein.

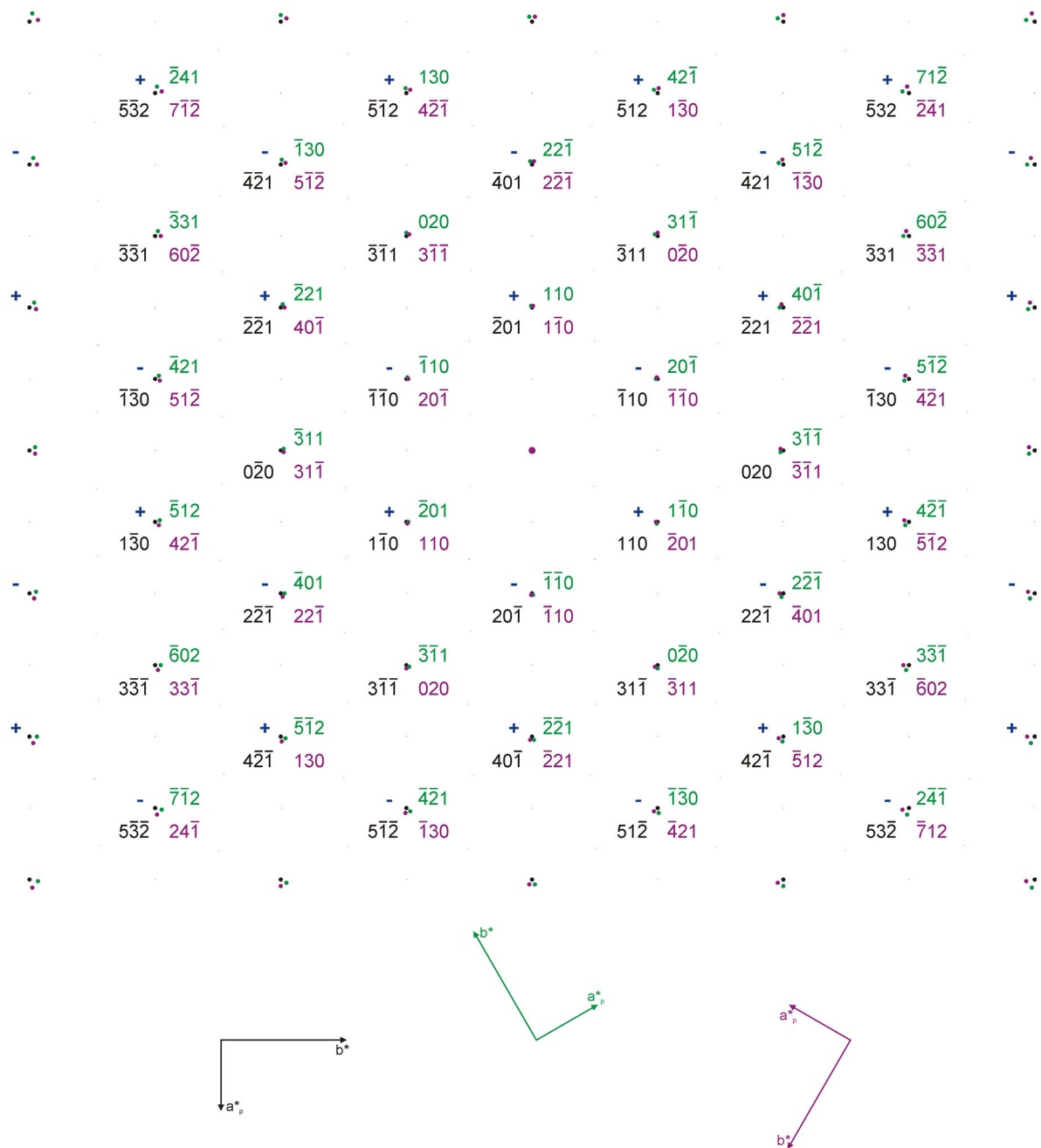


Abb. 4.8 Konstruiertes reziprokes Gitter des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskites mit allen drei möglichen ferroelastischen Zwillingskomponenten, projiziert entlang der c^* -Achse. Die Orientierungen der einzelnen Zwillingskomponenten sind anhand der kleinen Koordinatensysteme angedeutet. Die Indizierung bezieht sich jeweils auf den gleichfarbigen Reflex und die monoklinen Gitterkonstanten. Mit einem blauen + bzw. – gekennzeichnete Reflexe liegen $\frac{1}{2}c^*$ oberhalb bzw. unterhalb der Zeichenebene.

Mathematisch wird das Zwillingsgesetz analog einer dreizähligen Symmetrieoperation um die c^* -Achse beschrieben. Die benötigte W Matrix (Tab. 4.5) kann sowohl direkt aus den Indizierungen von Abbildung 4.8 abgeleitet werden, als auch durch eine Hauptachsentransformation der dreizähligen Achse des kubischen Systems ins monokline System anhand folgender Gleichung berechnet werden:

$$W_{mkl}^{3+} = Q_{kub \rightarrow mkl} \cdot (W_{kub}^{3+})^T \cdot P_{kub \rightarrow mkl} ; \quad (3)$$

Das Auftreten dieser Zwillinge in allen untersuchten Versuchsprodukten gibt einen Hinweis, dass die Symmetrie des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits bei den hohen Synthesetemperaturen rhomboedrisch ist und die Verzerrung zur monoklinen Symmetrie erst während der Abschreckung stattfindet. Häufig bestehen die Zwillingssysteme allerdings nur aus zwei anstatt aller theoretisch möglicher Komponenten. Dies lässt sich unter der Annahme erklären, dass ein sowohl durch Bewegungen in der Hochdruckzelle als auch durch die Verzerrung benachbarter Kristalle entstehende lokale Druckgradient die Bildung jener zwei Zwillingssysteme als polysynthetische Zwillingsslamellen bewirkt, welche dem Druckgradienten am besten nachgeben können.

b. Wachstumswillinge

Während bei Synthesetemperaturen von 1200°C alle beobachteten Zwillinge dem oben beschriebenen Zwillingsgesetz folgen, tritt bei Synthesetemperaturen $\geq 1400^\circ\text{C}$ zusätzlich ein weiteres Zwillingsgesetz auf. Bei diesem zeigt der Zwilling in Elektronenbeugungsbildern charakteristischerweise nur pseudokubische Reflexe und einen Zwischenreflex entlang jener Richtung, in welcher beim Wirtskristall die c^* -Richtung verläuft, oder der Zwilling besitzt eine gegenüber dem Wirtskristall verdrehte c^* -Richtung, bei wiederum identischer Position der pseudokubischen Reflexe. Folglich muss es sich hierbei um Wachstumswillinge handeln. Die Zwillingsslamellen verlaufen häufig leicht spitzwinklig zu anderen Domänengrenzen oder Korngrenzen, ihre Domänenwände sind wiederum uneben und häufig schwach gekrümmt. Teilweise sind auch an polysynthetische Lamellen erinnernde Domänen zu beobachten, welche aber deutlich breiter als die ferroelastischen Zwillinge sind (ca. $1,5 - 3 \mu\text{m}$) und intern teilweise nochmals anhand von ferroelastischen Lamellen verzwillingt sind. Ein solches komplexes Zwillingssystem ist in Abbildung 4.9 zusammen mit einigen relevanten Beugungsbildern dargestellt.

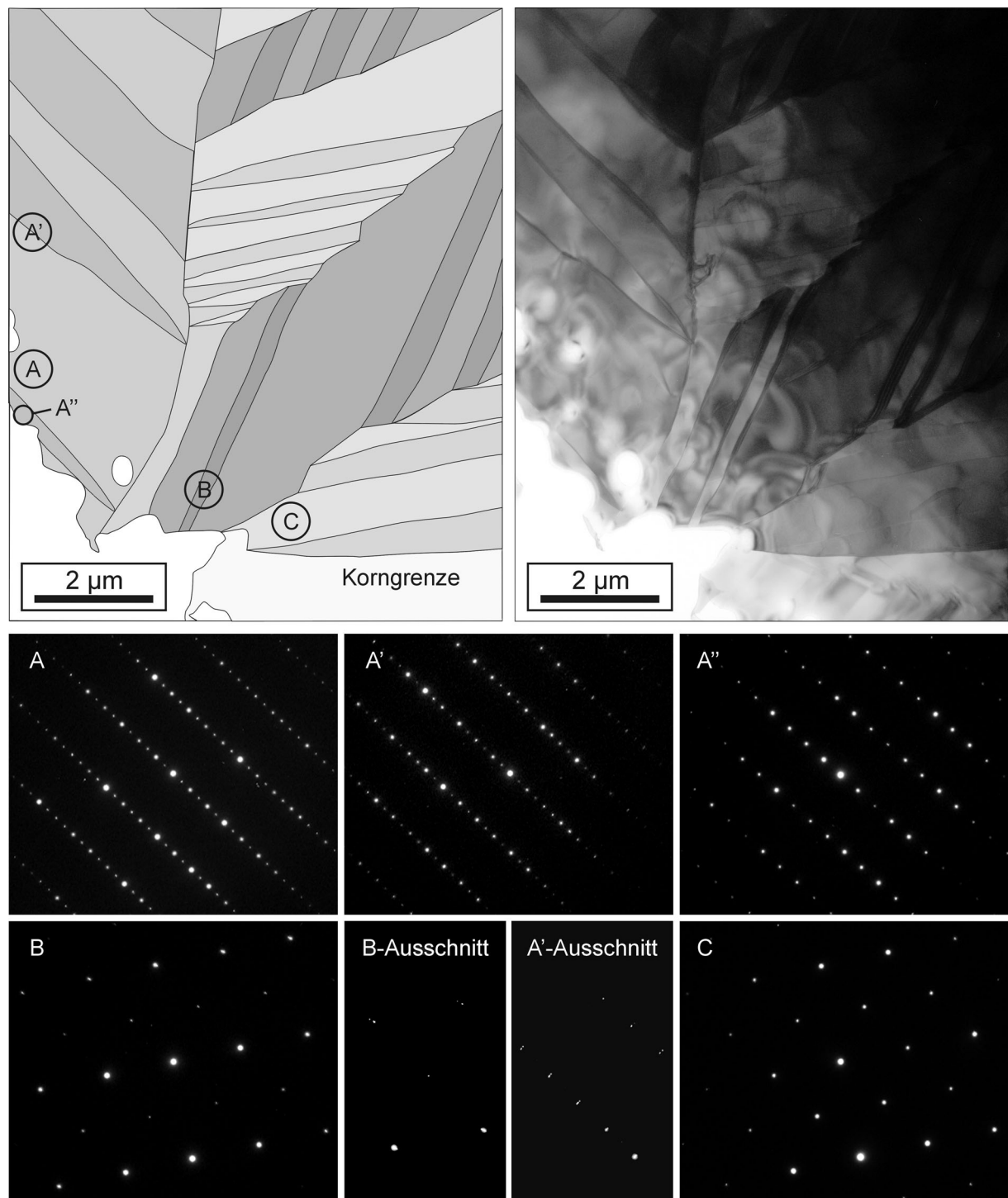


Abb. 4.9 Komplexes Zwillingsystem (H1473) bestehend aus mehreren Zwillingskomponenten beider Zwillingsgesetze. Um die Beziehungen zwischen den einzelnen Zwillingskomponenten klarer erkennen zu können ist *oben links* eine schematische Skizze des TEM-Hellfeldbildes (*oben rechts*) dargestellt. Die größeren Domänen des Wachstumsgesetzes (bezeichnet mit *A*, *B* oder *C*) sind leicht anhand der unterschiedlichen Orientierung ihrer ferroelastischen Zwillingsdomänen (mit einem Apostroph bezeichnet) zu erkennen. Die zugehörigen SAED-Beugungsbilder beziehen sich auf die jeweils in der schematischen Skizze eingekreisten und gleichlautenden Stellen. Zwillingsdomäne *A* zeigt eine Orientierung entlang der Hauptzonenachse $[010]$, die beiden Zwillingsdomänen *B* bzw. *C* sind entlang der Hauptzonenachsen $[201]$ bzw. $[\bar{2}0\bar{1}]$ orientiert.

Um die Zwillings- und Orientierungsverhältnisse besser zu erkennen, ist in Abbildung 4.9 eine schematische Darstellung der einzelnen Zwillingskomponenten hinzugefügt worden. Das Wachstumsgesetz ist mit drei verschieden orientierten Zwillingskomponenten vertreten, bestehend aus der Domäne A im linken Bildbereich und den Domänen B und C, welche sich im rechten Bildbereich in Form von polysynthetischen Lamellen abwechseln. Alle diese Domänen sind intern durch ferroelastische Lamellen verzwillingt, ihre Domänen sind in Abbildung 4.9 mit einem Apostroph gekennzeichnet. Allein schon an der unterschiedlichen Richtung dieser teils typisch nadelförmig zugespitzten Lamellen wird die unterschiedliche Orientierung der Zwillingskomponenten des Wachstumsgesetzes deutlich. In den zugehörigen Elektronenbeugungsbildern ist die c^* -Richtung der Domäne A in Beugungsbedingung, auf der Domänenwand zur Domäne A' ist entsprechend der obigen Beschreibung eine Aufspaltung von Reflexen parallel der c^* -Richtung zu beobachten. Die dünnste Lamelle nahe am Loch (Domäne A'') repräsentiert einen der seltenen Fälle, in welchem ungerade $00l$ -Reflexe scheinbar ausgelöscht sind. Die Domänen B und C vertreten dagegen jene zwei möglichen Fälle, in welchen die c^* -Richtung schräg zur vorherigen Beugungsebene verläuft, es sind daher nur pseudokubischen Reflexe sowie ein Zwischenreflex zu beobachten und das ferroelastische Zwillingsgesetz ist anhand der Beugungsbilder schlechter zu erkennen. Es wurde daher auf die Abbildung weiterer Beugungsbilder verzichtet. Zudem zeigen ferroelastische Zwillinge der Domäne C hier nur einen schwachen Orientierungskontrast, da bei dieser Orientierung beide Zwillingskomponenten gleiche d -Werte besitzen und die Hellfeldaufnahme nur geringfügig aus der idealen Beugungsbedingung verkippt ist.

Um den kristallographischen Bezug von Beugungsbildern der einzelnen Zwillingskomponenten des Wachstumsgesetzes besser verstehen zu können, ist auch hier wieder ein indizierter Ausschnitt des reziproken Gitters mit allen möglichen Zwillingskomponenten dargestellt (Abb. 4.10). Dieses Zwillingsgesetz repräsentiert prinzipiell einen Orientierungswechsel der gebildeten Überstruktur von einer pseudokubischen $[111]$ -Richtung zu einer der drei anderen pseudokubisch symmetrieäquivalenten Richtungen ($[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}1]$). Da die c^* -Richtungen der einzelnen Zwillingskomponenten zueinander im Tetraederwinkel angeordnet sind, ist auf eine Projektion aller Reflexe verzichtet worden und in Abbildung 4.10 nur ein Schnitt durch den reziproken Raum dargestellt. Pseudokubische Reflexe sind etwas dicker gezeichnet, die Reflexe des hellgrünen und des dunkelgrünen Koordinatensystems fallen zusammen, da die a^* - bzw. c^* -Richtung des einen im gleichen Winkel nach oben aus der Zeichenebene herausragt, wie jene des andere nach unten.

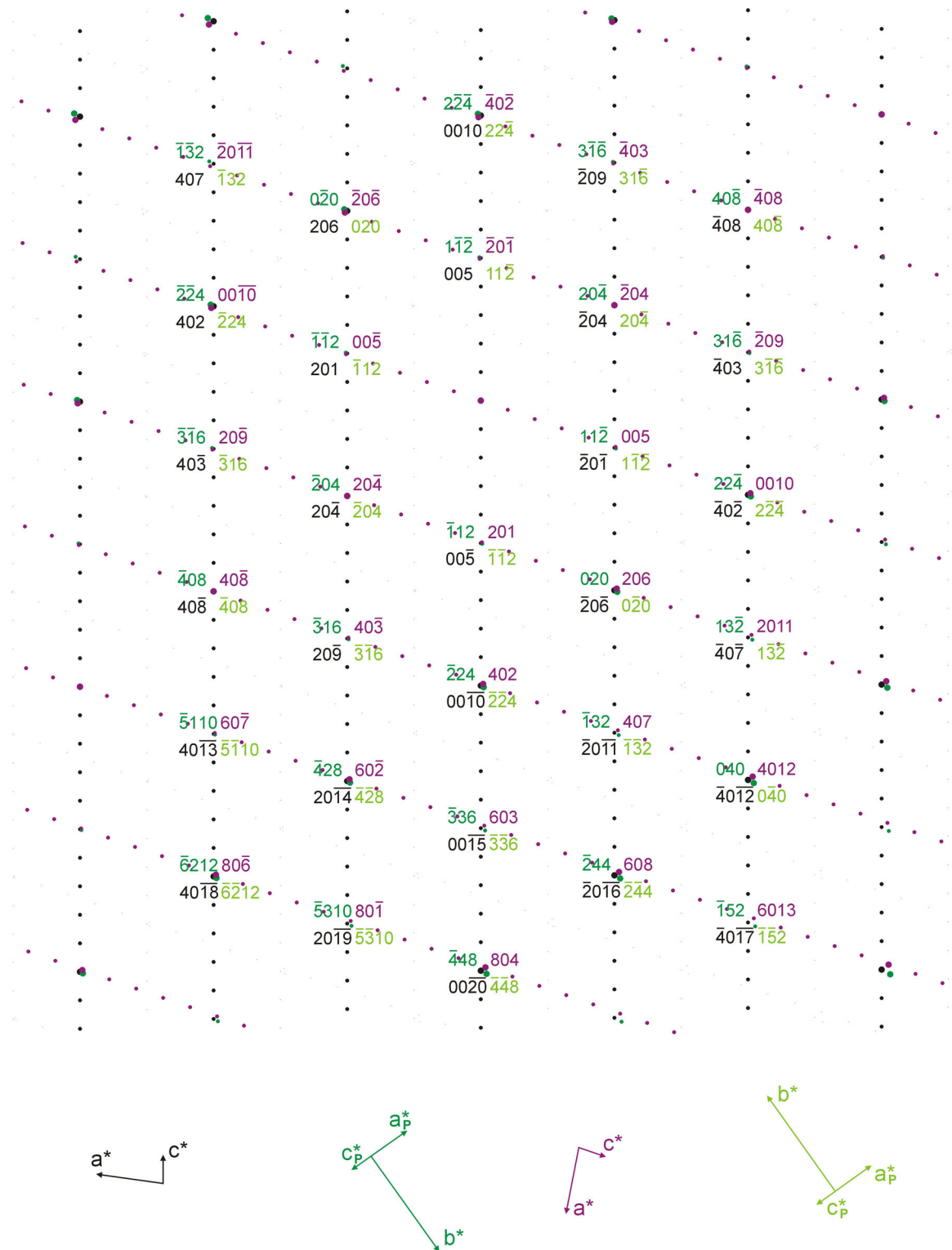


Abb. 4.10 Konstruierter Schnitt durch das reziproke Gitter des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskites mit allen Zwillingskomponenten des Wachstumsgesetzes. Die jeweiligen Orientierungen der Einzelkomponenten sind anhand der kleinen *Koordinatensysteme* angedeutet, wobei im Fall der beiden grünen Komponenten die a^* - und c^* -Richtung projiziert sind, da sie schräg aus der Bildebene herauszeigen. Die *Indizes* beziehen sich auf den jeweils gleichfarbigen Reflex zwischen den vier Indizes und die monoklinen Gitterkonstanten, pseudokubische Reflexe sind etwas dicker dargestellt.

Da nicht bekannt ist, ob die Struktur ein Symmetriezentrum besitzt, wird das Wachstumszwillingsgesetz mathematisch als eine invers vierzählige Rotation um die pseudokubische 001-Richtung, welche der monoklinen $\bar{2}04^*$ -Richtung entspricht, beschrieben. Im Fall eines existierenden Symmetriezentrums ($C2/m$) ist diese Operation identisch mit einer vierzähligen Rotation. Die entsprechenden Zwillingsmatrizen können wieder aus den Indizes von Abbildung 4.10 abgeleitet werden, als auch mittels Hauptachsentransformation (s. Gleichung 3) der invers vierzähligen Rotation des kubischen Systems in das monokline System berechnet werden und sind in Tabelle 4.5 angegeben.

Tab 4.5 Beschreibung der beiden Zwillingsgesetze in Matrizen-Form

Zwillingsgesetz	W	W^{-1}
Transformationszwillinge	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Wachstumszwillinge	$\begin{pmatrix} \frac{3}{5} & \frac{2}{5} & \frac{6}{5} \\ 1 & 0 & 3 \\ \frac{1}{5} & \frac{1}{5} & \frac{2}{5} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{3}{5} & \frac{2}{5} & \frac{6}{5} \\ 1 & 0 & 3 \\ \frac{1}{5} & \frac{1}{5} & \frac{2}{5} \end{pmatrix}$

4.1.1.5 Versuche zur Strukturaufklärung

Eine Strukturaufklärung der großen Überstruktur der $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskite ist sowohl mit Einkristallmethoden als auch über Pulvermethoden versucht worden. Zur Einkristallstrukturanalyse sind ausgewählte Kristalle aus den Versuchen S2788 und H1887 an verschiedenen ausgestatteten Diffraktometern gemessen worden (s. Kap. 3.2.3.). Dabei konnten die mit Hilfe des LeBail-Algorithmus verfeinerten Gitterkonstanten und die C -Zentrierung anhand von 2000 Reflexen mit systematisch ausgelöschten Reflexen mit ungeraden $h + k$ bestätigt werden. Eine Berechnung des internen R -Faktors mit Hilfe des WinGX-Programms hat je nach Datensatz aber Werte zwischen 10 und 30 ergeben, welche keine sinnvolle Strukturanalyse ermöglichen. Verursacht werden diese Werte durch eine mangelnde kristalline Qualität der gezüchteten Kristalle, welche entweder untergeordnet Anteile von ferroelastischen Zwillingen oder Einschlüsse mit abweichender Orientierung besitzen. Diese führen zu Reflexaufspaltungen, die je nach 2θ -Winkel und Kristallorientierung noch innerhalb oder halbwegs außerhalb des Integrationsfensters liegen.

Da eine Strukturaufklärung anhand von Einkristallen daher praktisch nicht durchgeführt werden konnte, ist diese über Pulvermethoden versucht worden. Die Anwendung „Direkter Methoden“ nach Extraktion von relativen Intensitäten über den LeBail-Algorithmus unter Verwendung des EXPO-Programms (Altomare et al., 1995) zeigt z.B. anhand von Kationen mit stark irregulären und unüblichen Koordinationszahlen sowie einer kristallchemisch unsinnigen Häufung an Sauerstoffen, dass die Anwendung „Direkter Methoden“ bei einer solchen Überstruktur Probleme bereitet. Die Ursachen liegen zum einen in der großen Anzahl von Parametern sowie der Existenz einer wesentlich höheren Pseudosymmetrie, als auch in spezifischen Problemen der $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskite. So bestehen z.B. das in Kapitel 6.1 diskutierte Strukturmodelle I (s. Abb. 6.1) innerhalb der Perowskitlagen aus A- und B-Kationenuntergittern, welche durchschnittlich gleiche Elektronendichte besitzen. Folglich ist eine Zuordnung der jeweiligen Kationen auf die entsprechenden Plätze erheblich erschwert und kann zu den aufgetretenen Fehlern in den Koordinationszahlen führen. Zusätzlich bereitet bei „Direkten Methoden“ grundsätzlich die Extraktion von Intensitäten sich überlappender Reflexe Probleme.

Das Programm FOX (Favre-Nicolin und Cerny, 2002), welches auf der „reverse Monte Carlo“ Methode basiert, erscheint für diesen Fall geeigneter, da es weitgehend unempfindlich auf Reflexüberlappungen oder Reflexprofile ist. Außerdem erlaubt es durch einen geschickten Einbau von Grenzparametern („Constraints“) die Verwendung zusätzlicher Informationen, wie die hier bekannten Koordinationspolyeder, wodurch gleichzeitig die Anzahl der Parameter deutlich verringert werden kann. Die Ergebnisse belegen jedoch, dass für eine ab initio Strukturlösung die asymmetrische Einheit trotzdem noch zu groß ist. Versuche mit vorgegebenen Strukturteilen (z.B. Ca-Positionen der Perowskitlagen) täuschen zwar sinnvollere Ergebnisse vor, zeigen aber, dass der Fehler bereits leicht mit diesen Strukturteilen impliziert wird. So stellt aufgrund solcher Fehler das beste erhaltene Strukturergebnis eine 10-fache Perowskitüberstruktur ohne jegliche Sauerstoffdefekte dar.

4.1.1.6. Mössbauer-Spektroskopie

Um weitere Informationen über den Oxidationsgrad sowie die Koordination der Eisenatome in dem Sauerstoffdefektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ zu erhalten, sind Mössbauerspektren an verschiedenen Versuchsprodukten bei Raumbedingungen aufgenommen worden. Ein typisches Spektrum ist anhand der relativ reinen Versuchsprodukte von H1523 in Abbildung 4.11 dargestellt, die entsprechenden Hyperfeinparameter sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Es zeigt für den Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ lediglich ein einziges, nur sehr geringfügig

aufgespaltenes Dublett. Die Isomerieverschiebung von $\delta = 0,41 \text{ mm s}^{-1}$ (relativ zu α - Eisen) zeigt eindeutig, dass sämtliche Eisenkationen in der Defektperowskitstruktur in dreiwertigem Zustand vorliegen und oktaedrisch koordiniert sind. Die relativ kleine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0,19 \text{ mm s}^{-1}$ lässt auf eine nur geringfügige Verzerrung dieses Oktaeders schließen. Aufgrund der niedrigen Symmetrie und des großen Zellvolumens des Defektperowskits ist die Besetzung von kristallographisch verschiedenen Oktaederplätzen mit Eisen zu vermuten. Allerdings ist die Halbwertsbreite von $0,29 \text{ mm s}^{-1}$ praktisch identisch mit der spektrometer-spezifischen Halbwertsbreite von $0,28 \text{ mm s}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Dies bedeutet, dass alle Eisenplätze eine nahezu identische Umgebung haben müssen, da ansonsten eine Linienverbreiterung zu beobachten sein müsste. Die Tatsache, dass Eisen ausschließlich in dreiwertigem Zustand vorliegt, belegt die Richtigkeit der angegebenen Stöchiometrie und folglich auch die Existenz von Sauerstoffdefekten in der Struktur, wenn diese, wie angenommen, mit einer Perowskitstruktur verwandt ist (s. Diskussion in Kap. 6.1).

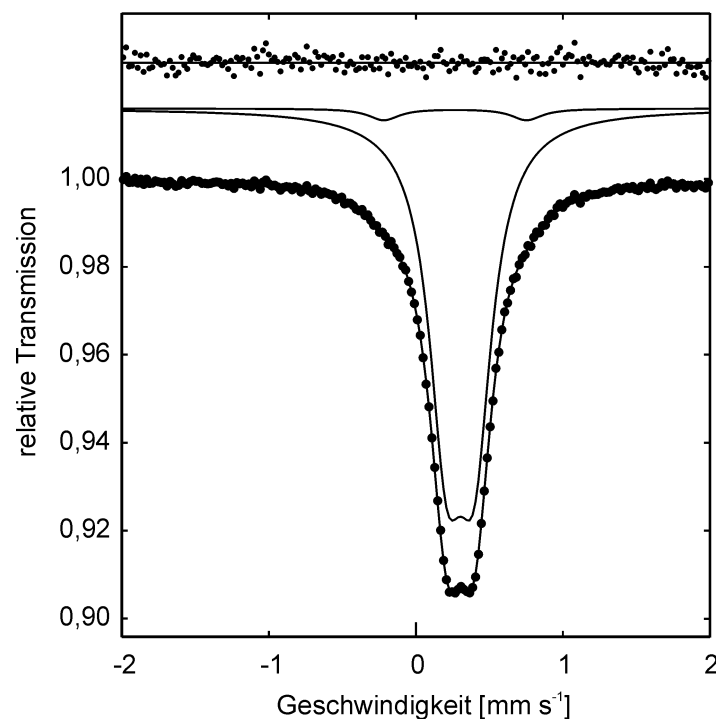


Abb. 4.11 Mössbauerspektrum des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits. Das zweite *Subspektrum* mit niedriger Intensität ist auf geringe Gehalte einer calciumarmen Ferritphase zurückzuführen. Die verfeinerten Hyperfein-Parameter sind jeweils in Tabelle 4.6 gegeben.

Das zweite in Abbildung 4.11 zu erkennende Subspektrum trägt lediglich mit einen Anteil von ca. 3 % zu der gesamten Spektrenfläche bei, seine Hyperfein-Parameter (s. Tab. 4.6)

weisen wiederum auf dreiwertiges Eisen hin, dessen oktaedrische Umgebung aber stärker verzerrt ist. Ein Vergleich mit Mössbauerspektren an anderen Versuchsprodukten ergibt, dass der Anteil dieses Subspektrums jeweils mit den geschätzten Anteilen der calciumarmen Ferritphase gut übereinstimmt und kann daher diesen Einschlüssen zugeordnet werden.

Tab. 4.6 Hyperfein-Parameter des Mössbauerspektrums des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits.

Subspektrum	$\delta [\text{mm s}^{-1}]$	$\Delta E_Q [\text{mm s}^{-1}]$	$\Gamma [\text{mm s}^{-1}]$	Flächenanteil [%]
I (Defektperowskit)	0,41	0,19	0,29	96,6
II (Calcium-Ferrit)	0,39	0,97	0,28	3,4

4.1.1.7. Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

An dem $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit sind Elektronen-Energieverlust-Spektren (EELS) der Fe L_{23} -Kante sowie der Si K -Kante aufgenommen worden, um Informationen über den Oxidationsgrad der Eisenatome (z.B. van Aken et al., 1998a) sowie über die Koordination der Siliziumatome (z.B. Sharp et al., 1996) zu erhalten. Die Spektren der Fe L_{23} -Kante (s. Abb. 4.12) werden von einer scharfen Linie der Fe L_3 -Kante (weiße Linie) bei 709,5 eV dominiert, welche eine schwache Vorkantenstruktur bei ca. 708,0 eV zeigt. Die große Ähnlichkeit dieses Spektrums mit einem Referenzspektrum von Hämatit im Gegensatz zu einem Referenzspektrum von Magnesiowüstit, in welchem Eisen überwiegend zweiwertig vorliegt, lässt bereits auf einen sehr hohen Anteil an dreiwertigem Eisen in dem Defektperowskit schließen. Nach der Methode von van Aken et al. (1998a) lässt sich das $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ -Verhältnis über eine universale Eichkurve aus dem integralen Intensitätsverhältnis der weißen Linien $I(L_3)/I(L_2)$ quantifizieren. Die Anwendung dieser Methode zeigt, dass Eisen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen von 5 %, ausschließlich als dreiwertiges Eisen in den $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit eingebaut wird. Dieses Ergebnis stimmt mit den Mössbauer Daten überein, welche ebenfalls den ausschließlich dreiwertigen Zustand von Eisen in dieser Struktur belegen.

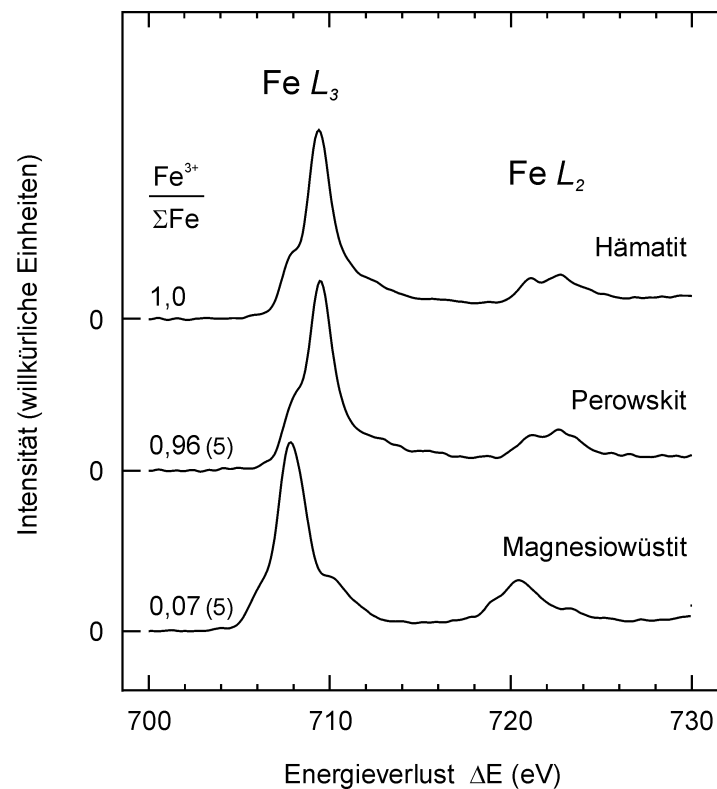


Abb. 4.12 EEL-Spektrum der $\text{Fe } L_{2,3}$ -Kante des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits zusammen mit Referenzspektren von Hämatit und Magnesiowüstit. Das jeweilige $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ - Verhältnis aller Phasen ist links angegeben.

EEL-Spektren der Silizium K -Kante enthalten bekanntermaßen Informationen über die Siliziumkoordination, da der Silizium K -Kantenansatz von SiO_4^{4-} -Komplexen gegenüber jenem von SiO_6^{8-} -Komplexen von ca. 1846,8 eV zu 1849,0 eV verschoben ist (z.B.: Sharp et al., 1996, Poe et al., 1997). Das entsprechende EEL-Spektrum des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits ist zusammen mit Referenzspektren von Stishovit und Quarz in Abbildung 4.13 dargestellt. Auffallend ist sein doppelter Kantenansatz bestehend aus zwei überlappenden Linien bei 1846,0 eV und 1849,5 eV, welche im Vergleich zu den Referenzspektren etwas breiter sind. Entsprechend den theoretischen Berechnungen von Sharp et al. (1996) wonach die Position der Si K -Kante im wesentlichen von der ersten Koordinationssphäre abhängt, kann dieser doppelte Kantenansatz mit der Koexistenz von vierfach und sechsfach koordiniertem Silizium in der $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskitstruktur erklärt werden. Abweichungen in der genauen Position der Linien gegenüber den Referenzspektren von Stishovit und Quarz, können sowohl durch geringfügig abweichende Bindungslängen (kürzere Bindungslängen führen nach Sharp et al. (1996) zu etwas höheren Energien der Si K -Kante) als auch durch einen Einfluss höherer Koordinationssphären begründet werden,

welche nach Wu et al. (1996) das Spektrum beeinflussen und in welchen die Perowskitstruktur erheblich von Strukturen der SiO_2 -Modifikationen abweicht. Eine Quantifizierung der Anteile von 4- bzw. 6-fach koordiniertem Silizium macht daher wenig Sinn. Außerdem können auch Anteile von 5-fach koordiniertem Silizium in der Struktur des Defektperowskits nicht ausgeschlossen werden. Die theoretische Position dieser Linie würde genau zwischen jener von 4- bzw. 6-fach koordiniertem Silizium liegen. Da ein SiO_5^{6-} -Komplex aber immer verzerrt sein wird, wird auch sein Kantenansatz deutlich verschoben sein und ist dann innerhalb der Auflösungsgrenze des Spektrometers von 1,0 eV möglicherweise nicht mehr eindeutig von den anderen Linien zu trennen. So haben z.B. van Aken et al. (1998b) die Existenz von 5-fach koordiniertem Silizium während der Amorphisierung von Stishovit durch den Elektronenstrahl anhand des aus EXELF-Spektren bestimmten Debye-Weller Faktors nachweisen können, in der Position der Si *K*-Kante ist aber nur einen kontinuierlichen Übergang von 6-fach zu 4-fach koordiniertem Silizium zu erkennen.

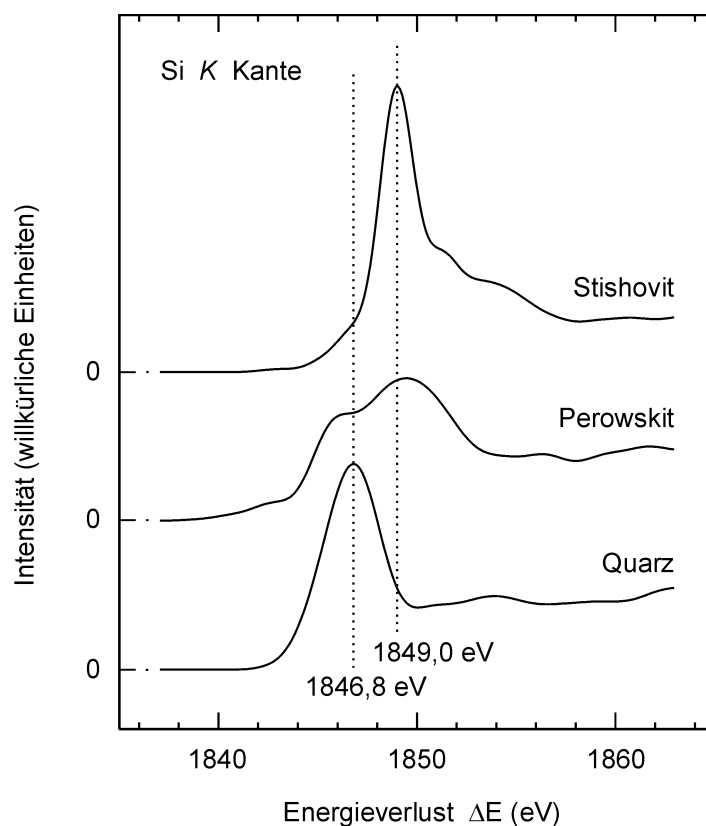


Abb. 4.13 EEL-Spektrum der Si *K*-Kante des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits zusammen mit Referenzspektren von Quarz mit ausschließlich vierfach koordiniertem Silizium und Stishovit mit ausschließlich sechsfach koordiniertem Silizium.

4.1.2. Endglied: CaSiO_3 -Perowskit

Etwa die Hälfte der Reaktionsprodukte aus Versuchen mit einer Ausgangszusammensetzung von $x = 0,2$ besteht aus sehr feinkörnigem und annähernd reinem CaSiO_3 . Sowohl Pulverdiffraktometrie als auch Untersuchungen am TEM belegen, dass sich diese Phase in einem amorphen Zustand befindet. Es wird daher angenommen, dass diese Phase bei hohen Drücken CaSiO_3 -Perowskit darstellt und während der Dekompression amorphisierte, da dieses Verhalten für CaSiO_3 -Perowskit bekannt ist (Takafuji et al., 2002) und CaSiO_3 -Perowskit die stabile Modifikation bei diesen Drücken ist. Die chemische Zusammensetzung dieser Phase ist bei 16 GPa an zwei Synthesen bei 1300°C und 1500°C mit Hilfe des TEM-EDX Systems gemessen worden, da die einzelnen Körner lediglich eine Korngröße von ca. 1 μm (1300°C) bzw. ca. 2 μm (1500°C) besitzen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst und zeigen, dass unabhängig von der Synthesetemperatur 4 % Silizium durch Eisen ausgetauscht ist. Aufgrund des niedrigen Eisengehaltes ist der Fehler in der Zählstatistik relativ hoch. Da aber die Standardabweichung der gemittelten Analysen deutlich kleiner ist, gibt es keinen Hinweis auf eine inhomogene Eisenverteilung innerhalb der Probe.

Tab. 4.7 TEM-EDX Analysen amorpher $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Si})\text{O}_{3-\delta}$ -Perowskite. In *Klammern* angegeben ist die 1σ Standardabweichung berechnet aus einem Mittelwert von Analysen aus bis zu 13 verschiedenen Körnern.

Versuch	S2940	H1748	H1802
T	1300°C	1500°C	1800°C
P	16 GPa	16 GPa	25 GPa
SiO_2	48,7 (7)	48,7 (6)	35,2 (1,1)
Fe_2O_3	2,7 (5)	2,6 (3)	17,6 (1,2)
CaO	48,6 (4)	48,7 (3)	47,2 (0,5)
Total	100,0	100,0	100,0
Si^{4+}	0,95 (1)	0,95 (1)	0,71 (2)
Fe^{3+}	0,04 (1)	0,04 (1)	0,27 (2)
Ca^{2+}	1,01 (1)	1,01 (1)	1,02 (2)
Kationen	2,00	2,00	2,00
Anionen	2,97	2,97	2,85
$x_{\text{(calc)}}$	0,04	0,04	0,27

Der Einbau von Eisen in CaSiO_3 -Perowskit erfolgt bei diesen Bedingungen als Fe^{3+} über den Defektmechanismus, da das $\text{Ca}/(\text{Fe}+\text{Si})$ Verhältnis der Analysen grundsätzlich etwas größer als 1 ist. In Analogie zu dem Modellsystem CaTiO_3 - $\text{CaFeO}_{2,5}$ (Becerro et al., 2000) wird angenommen, dass bei derartig niedrigen Eisenkonzentrationen und hohen Temperaturen die Verteilung von dreiwertigem Eisen auf Siliziumplätzen und der damit verbundenen Sauerstoffleerstellen ungeordnet erfolgt. Es ist interessant anzumerken, dass ein Silizium-

Eisen-Austausch von ca. 4 % mit der Mikrosonde auch in jenen Experimenten (H1496, H1515) auf der Ausgangszusammensetzung $x = 0,4$ gemessen worden ist, in welchen ein unzureichend homogenes Startmaterial (SF4001) zur Bildung von großen Calciumferritkristallen sowie zu 5-30 μm großen, homogen über die Probe verteilten CaSiO_3 -Perowskiten mit $x = 0,04$ und eisenarmen Defektperowskiten mit $x = 0,38$ geführt hat. Das Auftreten dieser CaSiO_3 -Perowskite unterscheidet sich erheblich von metastabil gebildeten CaSiO_3 -Perowskiten aus anderen Experimenten, welche sehr variable Eisengehalte aufweisen und deren Anteile häufig zoniert innerhalb der Probenkapsel verteilt sind.

Bei Drücken oberhalb der Stabilitätsgrenze des Defektperowskits $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ nimmt die Eisenlöslichkeit in CaSiO_3 -Perowskit möglicherweise erheblich zu. Experiment H1802 bei 25 GPa zeigt als Produktphasen eine amorphisierte Perowskitmatrix mit einer Zusammensetzung von $x = 0,27$ (Tab. 4.7) in welcher Einschlüsse eines Calciumferrits CaFe_3O_5 als auch des Dicalciumsilikats Ca_2SiO_4 enthalten sind (Abb. 4.14).

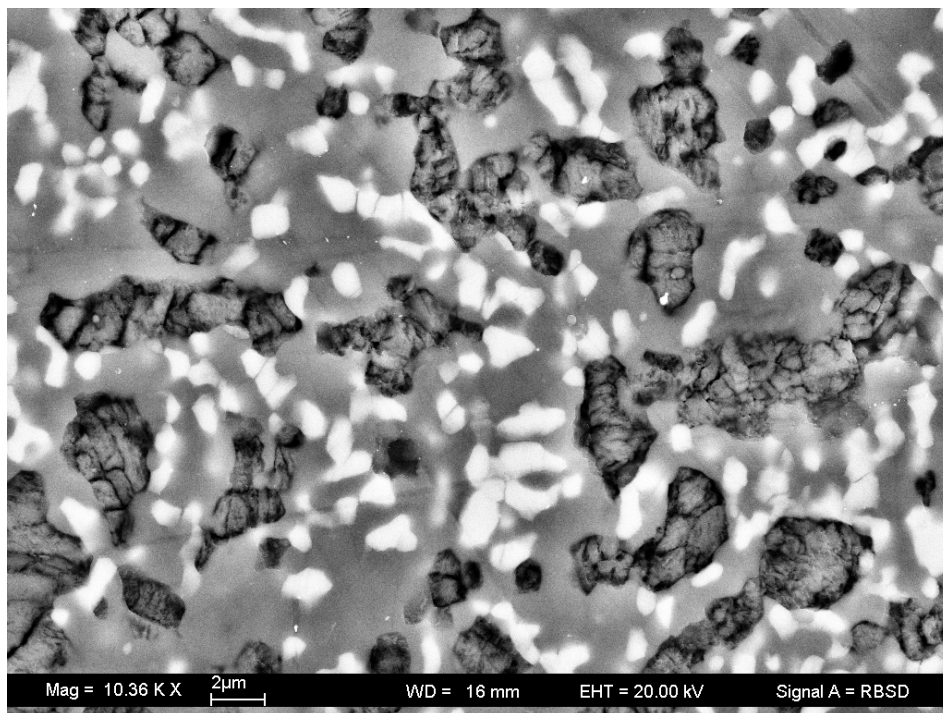


Abb. 4.14 SEM-Rückstreuelektronenbild der Probe H1802, synthetisiert bei Drücken oberhalb der Stabilität des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits. Als Phasen zu erkennen sind ein Calciumferrit (CaFe_3O_5 , *hell*) und Dicalciumsilikat (Ca_2SiO_4 , *dunkel*, teilweise etwas herausgebrochen) innerhalb einer amorphen Perowskitmatrix mit $x \sim 0,27$ Zusammensetzung (*mittelgrau*). Die leichte *Marmorierung des Grauwertes* der Perowskitmatrix ist vermutlich auf geringfügig schwankende Eisengehalte zurückzuführen.

Obwohl etliche Berührungspunkte aller drei Phasen vorhanden sind, welche üblicherweise eine Gleichgewichtseinstellung fördern, kann bei diesem Experiment nicht ausgeschlossen werden, dass die Eisengehalte des Perowskits aufgrund seiner langsamen Diffusionsraten metastabil etwas überhöht sind. Der Mittelwert über diese TEM-EDX Analysen hat eine etwas höhere Standardabweichung als die Zählstatistik der Einzelanalysen, was auf eine inhomogene Eisenverteilung schließen lässt und daher auf nicht vollständig erreichtes Gleichgewicht. In einem SEM-Rückstreuungsbild (Abb. 4.14) ist diese inhomogene Eisenverteilung als leichte Marmorierung im Grauwert der Perowskitmatrix zu erkennen.

4.1.3. Endglied: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -Srebrodolskit

Die Calciumferritphase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -Srebrodolskit¹ stellt das andere Endglied entlang der Zusammensetzungsreihe CaSiO_3 - $\text{CaFeO}_{2,5}$ dar, in welchem Silizium komplett durch Eisen ausgetauscht ist und welches somit die höchste Anzahl an Sauerstoffdefekten enthält. Sie tritt in Versuchsprodukten mit Ausgangszusammensetzungen von $x = 1,0$ und $x = 0,85$ auf. Mikrosondenanalysen an letzteren Versuchsprodukten zeigen, dass die Siliziumlöslichkeit in Srebrodolskit sehr gering ist und maximal ca. 1,4 mol% Eisen durch Silizium ausgetauscht werden können. Srebrodolskit besitzt Brownmilleritstruktur (Bertaut et al., 1959; s. Abb. 2.4) und ist bereits bei Raumbedingungen stabil. Dagegen ist allgemein durch molekulardynamische Berechnungen eine Instabilität der Brownmillerit-Struktur bei hohen Drücken prognostiziert worden (Brodholt, 2000, 2002). Für $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -Srebrodolskit ist die Stabilitätsgrenze zu hohen Drücken erstmals experimentell in dieser Arbeit bestimmt worden. Srebrodolskit zerfällt danach oberhalb von ca. 4,5 GPa in den Calciumferrit CaFe_2O_4 und Calciumoxid CaO . Die Reaktionskurve ist anhand reversibler Experimente bei 800°C und 1200°C geklammert worden; die Ergebnisse sind in Abbildung 4.15 graphisch dargestellt. Innerhalb eines experimentell maximal anzunehmenden Fehlers von 10% in der Druckmessung stimmen die Resultate überraschend gut mit Reaktionskurven überein, welche sich thermodynamisch mit Hilfe der Gibbsschen Freien Enthalpie errechnen lassen. Die benötigten thermodynamischen Daten (Enthalpie- und Entropiewerte) für diese Reaktion sind zwei EMF-Studien (engl.: electro motoric force; gemessen wird das elektrische Potenzial zweier chemischer Halbzellen) bei Normaldruck von Jacob et al. (1999) und Forsberg et

¹ Der korrekte Mineralname für das Endglied $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ heißt Srebrodolskit (Chesnokov und Bozhenova, 1985); obwohl dieses häufig auch als Brownmillerit bezeichnet wird (z.B. Ross et al., 2002), bei welchem es sich aber strenggenommen um den Namen intermediärer Zusammensetzungen mit $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ Stöchiometrie handelt.

al.(2002) entnommen, die Druckabhängigkeit ist mit einem einfachen $P\Delta V$ - Term berücksichtigt worden. Dabei wird vereinfachend eine Druck- und Temperatur- unabhängige Volumenänderung dieser Reaktion angesetzt, welche sich anhand der Molvolumina der beteiligten Phasen errechnen lässt und $5,779 \text{ cm}^3/\text{mol}$ beträgt. Während beide berechneten Reaktionskurven noch innerhalb des experimentellen Fehlers liegen, erscheint die Studie von Jacob et al. (1999) besser mit den eigenen Daten übereinzustimmen. Allerdings bleibt unklar, inwieweit Kompressibilitäten und thermische Expansivitäten einen deutlichen Einfluß auf diese Kurve haben, da nicht für alle beteiligten Phasen vollständige Datensätze existieren.

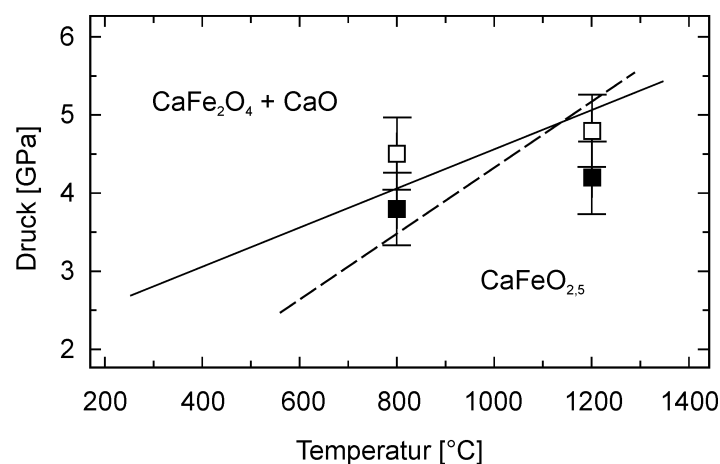


Abb. 4.15 P - T -Stabilität von $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -Srebrodolskit. Die Zerfallskurve zu hohen Drücken ist anhand von reversiblen Experimenten eingegrenzt, *Fehlerbalken* beziehen sich auf einen maximal anzunehmenden Fehler in der Druckmessung von $\pm 10\%$. Die experimentellen Daten sind in guter Übereinstimmung mit einer berechneten Reaktionskurve unter Verwendung thermodynamischer Daten von Jacob et al. (1999) (*durchgehende Linie*) und in weniger guter Übereinstimmung unter Verwendung thermodynamischen Daten von Forsberg et al. (2002) (*gestrichelte Linie*).

4.1.4. Phasen mit nicht perowskitverwandten Strukturen

Als häufigste siliziumhaltige Phasen mit Zusammensetzungen abseits der Geraden CaSiO_3 - $\text{CaFeO}_{2,5}$ treten verschiedene Modifikationen von Ca_2SiO_4 auf. Nach einer in situ Studie von Wang und Weidner (1994) sollte bei Temperaturen oberhalb 1100°C ausschließlich die stabile α_L '-Modifikation vorhanden sein, allerdings wandelt sich diese beim Abschrecken partiell in die β - bzw. bis hin zur γ -Modifikation um (z.B. Remy et al, 1995), so dass in den Versuchsprodukten teils alle drei Modifikationen vorkommen und kein Versuch unternommen worden ist, ihre jeweiligen Anteile genauer zu spezifizieren. Der durch die

Phasentransformation bedingte Volumenzuwachs von über 10% (Remy et al., 1997) führt häufig zu einer Vielzahl von parallelen Sprüngen in den Körnern, wodurch das gesamte Gefüge gelockert wird, bis hin zu Rissen durch Kapsel und Hochdruckoktaeder. Mikrosondenanalysen zeigen im allgemeinen eine relativ reine Ca_2SiO_4 -Phase, lediglich 2 mol% Silizium sind häufig durch Eisen ausgetauscht.

In Versuchprodukten unterhalb 11 GPa und Ausgangszusammensetzungen von $x = 0,4$ als auch in Versuchen mit erhöhter Sauerstoffugazität (H1520) ist annähernd reiner Andradit vorhanden.

Als weitere Phasen treten diverse Calciumferritphasen mit unterschiedlichen Calciumgehalten auf. Calciumferritphasen mit hohen Calciumgehalten können eindeutig sowohl anhand ihrer chemischen Zusammensetzung als auch strukturell mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie, als $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -Srebrodolskit (Bertaut et al., 1959), CaFe_2O_4 mit CaFe_2O_4 -Struktur (Decker und Kasper, 1957) und CaFe_3O_5 (Evrard et al., 1976) identifiziert werden. Zusätzlich kommt überwiegend in Versuchen mit einer Rheniumkapsel bei Drücken oberhalb von 6 GPa eine weitere magnetische Calciumferritphase mit unbekannter Struktur vor, welche einen CaO Gehalt von ca. 18 Gew% aufweist und in Pulverdiffraktogrammen anhand zweier intensiver Reflexe bei d -Werten von 4,461 Å und 4,406 Å leicht zu erkennen ist. Abgesehen von Srebrodolskit (Kap. 4.1.3) sind die Analysen aller anderer Calciumferrite siliziumfrei.

Calciumferritphasen mit geringen Calciumgehalten können dagegen nur anhand ihrer chemischen Zusammensetzung (CaO-Gehalt) charakterisiert werden und kommen ausschließlich bei der Ausgangszusammensetzung $x = 0,4$ vor. Bei Drücken unterhalb von ca. 11 GPa bilden diese freie leistenförmige Kristalle und besitzen leicht variable CaO-Gehalte von 6-9 Gew%. Oberhalb von ca. 11 GPa sind dagegen lediglich in Versuchen mit dem nicht ausreichend homogenen Startmaterial SF40O1 große Calciumferritkörner mit einem CaO-Gehalt von ca. 5 Gew% vorhanden, welche je nach Probenbereich teils zwischen 4 und 11 Gew% variieren. In Versuchen mit dem homogeneren Startmaterial SF40G1 ist der Anteil an Calciumferriten deutlich geringer und die Calciumferrite treten grundsätzlich nur noch als sehr feinkörnige Einschlüsse bzw. als eingeschlossene Agglomerate in dem Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ auf. In einigen Versuchen (H1523, H1640) ist ihr Anteil auf < 1 Vol% verringert, so dass sie nur im optischen Mikroskop oder in Mössbauerspektren, nicht aber in Pulverdiffraktogrammen zu erkennen sind (intensivster Reflex läge bei $d = 2,71$ Å). Ihre CaO Gehalte variieren stark zwischen 2 und 8 Gew%, in manchen Agglomeraten werden auch höhere Werte bis 16 Gew% CaO gemessen (Z258). Es wird daher angenommen, dass diese

Calciumferrite metastabil gebildet sind. Unter reduzierenden Bedingungen (H1774, Mo-Kapsel) treten keine Calciumferrite auf und FeO-Wüstit ist die einzig stabile eisenhaltige Phase. Freies CaO erscheint in vielen Experimenten oberhalb der Stabilitätsgrenze von Srebrodolskit.

4.2. Phasenbeziehungen

Aus den bei unterschiedlichen P - T -Bedingungen beobachteten Phasen (s. Tab 4.1) können Gleichgewichtsphasenassoziationen für den P - T - x - Raum der Experimente abgeleitet werden. Sie sind anhand ausgewählter Drücke in Abbildung 4.16 dargestellt. Für Ausgangszusammensetzungen zwischen ca. $x = 0$ und 0,4 und Drücken zwischen ca. 11 und 20 GPa besteht die stabile Phasenassoziation aus CaSiO_3 -Perowskit mit geringen Eisengehalten, welche vermutlich ebenso wie die damit bedingten Sauerstoffleerstellen vollständig ungeordnet in der Perowskitstruktur verteilt sind, und dem Sauerstoffdefektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ mit einer vollständig geordneten Überstruktur. Beide Phasen sind eindeutig durch eine große Mischungslücke getrennt, was durch Versuche an einem Glas mit der Zusammensetzung $x = 0,2$ als Ausgangsmaterial bekräftigt wird. Da Perowskitsynthesen aus Gläsern häufig zur Bildung von metastabilen Perowskiten mit intermediären Zusammensetzungen neigen (z.B. Kim et al., 1994), lässt die Tatsache, dass Eisen in diesen Versuchen deutlich zugunsten des Defektperowskits verteilt ist, auf eine Gleichgewichtsbildung schließen. Dieselbe Mischungslücke spiegelt sich auch in den Versuchen mit dem nicht ausreichend homogenen Startmaterial SF4001 wieder, in denen scheinbar die Bildung der großen Calciumferritkörner und deren geringe Reaktivität zu einer eisenärmeren Restzusammensetzung innerhalb der Mischungslücke geführt hat. Allerdings kann die scheinbare Gleichgewichtseinstellung dieser Restzusammensetzung nur mit den Ergebnissen der Versuche mit Glas als Ausgangsmaterial begründet werden, da die Existenz der Calciumferrite eindeutig metastabil ist und in anderen Experimenten auch CaSiO_3 -Perowskite auftreten, welche sich nicht im Gleichgewicht befinden.

Während innerhalb des kleinen untersuchten Temperaturintervalls bei 16 GPa keine Temperaturabhängigkeit der Eisenlöslichkeit festgestellt werden kann, steigt der Eisengehalt in CaSiO_3 -Perowskit oberhalb der Stabilitätsgrenze des geordneten Defektperowskits $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ vermutlich deutlich an. Die Phasenassoziation oberhalb dieser Stabilitätsgrenze ist durch die Versuchsprodukte von H1802 (25 GPa, 1800°C) definiert (Abb. 4.16; 25 GPa), in welchen ein amorphisierter, ehemals vermutlich ungeordneter Perowskit mit $x = 0,27$ Zusammensetzung mit einer Ca_2SiO_4 -Modifikation und dem Calciumferrit CaFe_3O_5 koexistiert. Aufgrund der in Kapitel 4.1.2. diskutierten Argumente ist der gemessene Eisenanteil vermutlich etwas metastabil überhöht. Da in dieser Arbeit nur Zusammensetzungen entlang der Geraden CaSiO_3 - $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ betrachtet worden sind, ist in Abb. 4.16 bei 25 GPa auch nur die Mischbarkeit zwischen dem eisenhaltigen Perowskit mit $x = 0,27$ und

dem reinen CaSiO_3 -Endglied eingezeichnet, allerdings erstreckt sich die Mischbarkeit möglicherweise als Feld auch zu calciumärmeren Zusammensetzungen hin, da z.B. Wang et al. (1998, 1999) von der Synthese eines Perowskits auf Andradit-Zusammensetzung bei 21 GPa berichtet haben. Dies würde einen kontinuierlichen Wechsel im Austauschmechanismus von Defektmechanismus zur gekoppelten Substitution implizieren, allerdings ist auf der Basis der vorhandenen Experimente ebenso die Existenz eines Solvus möglich, welcher beide Austauschmechanismen voneinander trennt und jeweils nur eine Mischbarkeit mit dem Endglied CaSiO_3 -Perowskit erlaubt.

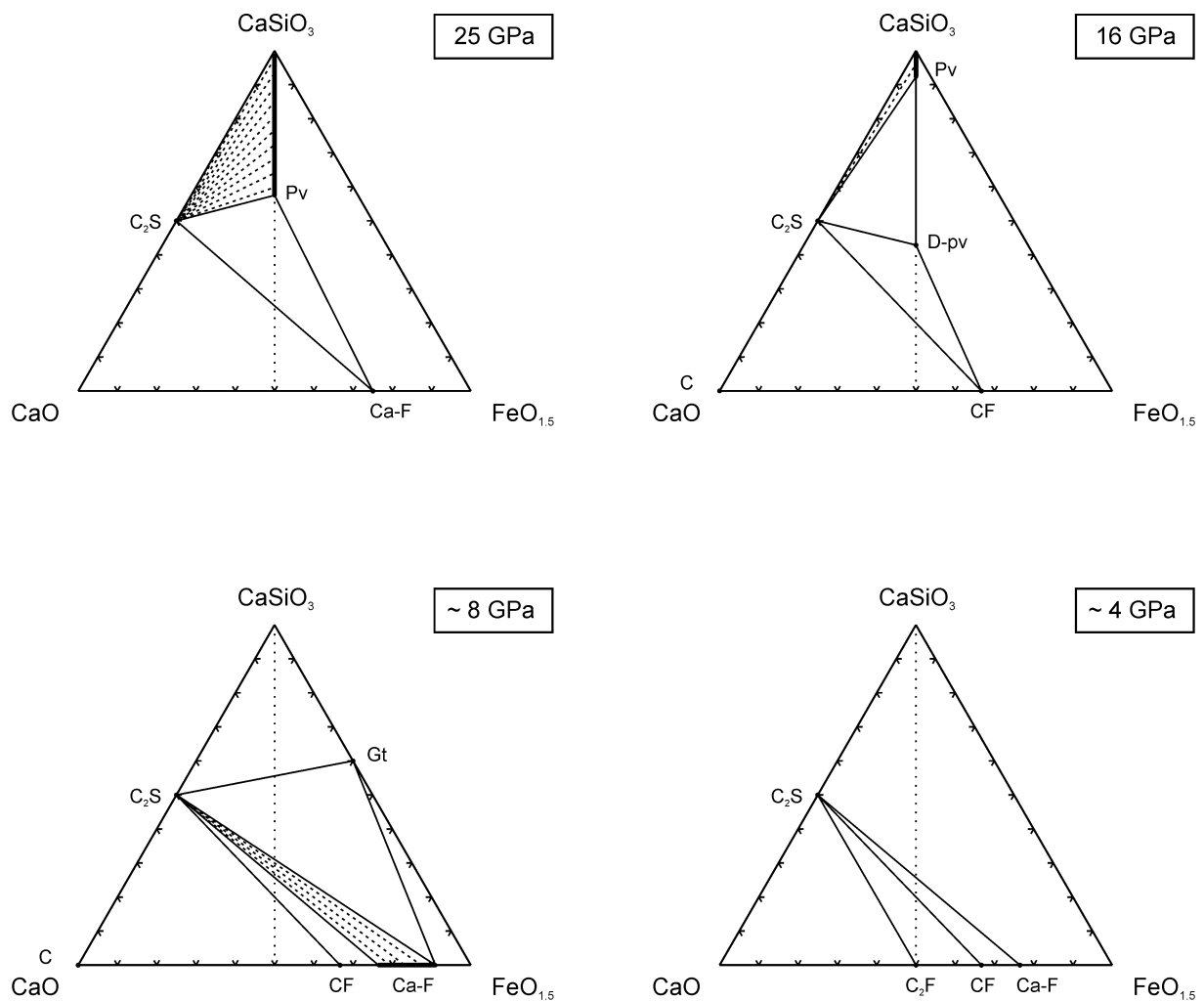


Abb. 4.16 Gleichgewichts-Phasenbeziehungen von Ausgangszusammensetzungen des pseudobinären Systems CaSiO_3 - $\text{CaFeO}_{2,5}$ (gepunktete Linie), dargestellt in Dreiecksdiagrammen CaSiO_3 - CaO - $\text{FeO}_{1,5}$ bei ausgewählten Drücken. Abkürzungen beziehen sich auf die beobachteten Phasen: *Pv* ungeordneter $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Si})\text{O}_{3-8}$ -Perowskit, *D-Pv* geordneter $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit, *C₂S* eine Ca_2SiO_4 Dicalciumsilikat-Modifikation, *Gt* $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -Andradit, *C₂F* $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -Srebrodolskit, *CF* Ca_2FeO_4 -Calciumferrit, *Ca-F* Calciumferritphasen mit einem CaO -Gehalt zwischen 7 und 18 Gew%, *C* CaO -Calciumoxid. *Fettgedruckte Linien* beziehen sich auf eine vermutete Mischkristallbildung.

Bei niedrigeren Drücken zwischen ca. 11 und 20 GPa tritt auf der Zusammensetzung $x = 0,4$ der Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ auf. Sein großes Stabilitätsfeld ist in Abb. 4.1 dargestellt. Verglichen mit der Stabilität von reinem CaSiO_3 -Perowskit, welche einer in situ Studie von Wang und Weidner (1994) sowie einer Studie an abgeschreckten Proben von Gasparik et al. (1994) entnommen ist, ist die Schmelzkurve des Defektperowskits deutlich zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben, wie es häufig bei eisenhaltigen Mineralen beobachtet wird. Zudem muss die Schmelzkurve aber auch steiler verlaufen (s. Abb. 4.1), was durch die weniger dicht gepackten Sauerstoffdefektlagen erklärt werden kann. Unterhalb von ca. 11 GPa zerfällt der Defektperowskit in die Dreiphasenassoziation Ca_2SiO_4 , Calciumferrit mit ca. 7 Gew% CaO Gehalt und Andradit (Abb. 4.16, 8 GPa).

Auf eisenreicheren Zusammensetzungen ist kein weiterer Defektperowskit stabil. Die Zusammensetzung von $x = 2/3$ teilt den entsprechenden Bereich zwischen $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ und $\text{CaFeO}_{2,5}$ in die zwei Dreiphasenfelder Ca_2SiO_4 - CaFe_2O_4 - $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ und Ca_2SiO_4 - CaO - CaFe_2O_4 (Abb. 4.16, 16 GPa). Bei Drücken unterhalb des Stabilitätsfeldes des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits entstehen vermutlich durch das Auftreten von Calciumferriten mit geringen CaO-Gehalten zusätzliche Felder (Abb. 4.16, 8 GPa). Zusammensetzungen nahe an $x = 0,4$ liegen noch im selben Dreiphasenfeld der Tiefdruckphasenassoziation des Defektperowskits $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$. Aufgrund der beobachteten Variabilität von Calciumferrit-Zusammensetzungen mit CaO Gehalten zwischen ca. 7 und 18 Gew% muss angenommen werden, dass diese vollständig untereinander mischbar sind, woraus folgt, dass hin zu eisenreicheren Zusammensetzungen an das genannte Dreiphasenfeld ein Zweiphasenfeld von koexistierenden Calciumferriten mit einer Ca_2SiO_4 -Modifikation anschließt. Dagegen ist in keinem Versuch ein Calciumferrit mit einem CaO-Gehalt zwischen der Phase mit ca. 18 Gew% CaO und CaFe_2O_4 aufgetreten, weshalb hier die Existenz eines weiteren Dreiphasenfeldes zwischen den zwei entsprechenden Calciumferriten und einer Ca_2SiO_4 Modifikation angenommen wird.

Bei tieferen Drücken sind nur noch eisenreichere Zusammensetzungen untersucht worden, da das Auftreten zusätzlicher Defektperowskite wenn überhaupt, dann ausschließlich auf siliziumarmen Zusammensetzungen vermutet wird. Die Experimente belegen jedoch, dass auch bei diesen Bedingungen kein weiterer Sauerstoffdefektperowskit stabil ist. Die einzige Änderung in den Phasenassoziationen ergibt sich durch die Reaktion von CaO und CaFe_2O_4 zu $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -Srebrodolskit bei Drücken unterhalb von ca. 4,5 GPa (Abb. 4.16, 4 GPa).

5. Ergebnisse und Interpretationen im System CaSiO_3 - $\text{CaAlO}_{2,5}$

Eine Übersicht aller im aluminiumhaltigen System CaSiO_3 - $\text{CaAlO}_{2,5}$ durchgeführten Versuche ist zusammen mit den jeweiligen Versuchsbedingungen und einer kurzen Auflistung der vorliegenden Produktphasen in Tabelle 5.1 gegeben. Die aufgetretenen Phasen werden im folgenden wieder erst einzeln beschrieben und anschließend werden ihre Phasenbeziehungen und Stabilitäten, soweit auf Grundlage der Experimente möglich, diskutiert.

Tab. 5.1. Auflistung der jeweiligen Versuchsbedingungen zusammen mit den erhaltenen Produkt-Phasen

Probe	Versuch	Ausgangs- material	Kapsel	P _{Probe} [GPa]	Temp [°C]	Zeit [h]	Produkt-Phasen ^b
SA33N18A	H1948b	SA33G1	Re	14	1800	2	D-Pv _{fk} + Pv + Tr.[Gt]
SA33Y18A	H1943	SA33G1	Re	25	1800 ^a	2	D-Pv _{fk} + Pv
SA40F17A	H1855b	SA40G1	Re	6	1650	4	D-Pv(8) + C ₂ S + Gt
SA40G14A	S3064	SA40G1 ^{+X1}	Re	7	1400	5	D-Pv(8) + C ₂ S + Gt
SA40H14A	H1826	SA40G1 ^{+X1}	Re	8	1400	5	D-Pv(8) + C ₂ S + Gt
SA40 I14A	H1794	SA40G1 ^{+X1}	Re	9	1400	5	D-Pv(8+10) + C ₂ S + Gt
SA40 J14A	H1783	SA40G1 ^{+X1}	Re	10	1400	5	D-Pv(10) + L.[C ₂ S + Gt]
SA40L12A	H1849b	SA40G1	Au	12	1200	10	D-Pv(10) + Tr.[Gt]
SA40P10A	H1822	SA40G1	Re	16	1000	20,5	Pv _{ungeord.}
SA40P16A	H1770	SA40G1	Re	16	1600	4	D-Pv(10) + Tr.[Gt]
SA40P19A	H1828	SA40G1	Re	16	1900	0,8	D-Pv(10) + Tr.[Gt]
SA40T18A	S3342	SA40G1	Re	20	1800 ^a	1,5	D-Pv(10) _{fk}
SA40Y18A	H1806	SA40G1	Re	25	1800	1	D-Pv(10) _{fk}
SA45L16A	H1932	SA45G1	Au	12	1600	4	D-Pv(10) _{fk}
SA50C14A	H1920a	SA50G1 ^{+X1}	Au	3	1400	5	Geh + C ₂ S
SA50D14A	H1926a	SA50G1 ^{+X1}	Au	4	1400	5	D-Pv(8) + Tr.[Gt]
SA50E14A	S3181b	SA50G1	Au	5	1400	5	D-Pv(8) + Tr.[Gt]
SA50F17A	H1855a	SA50G1 ^{+X1}	Re	6	1650	4	D-Pv(8) + Tr.[Gt]
SA50G15A	H1841	SA50G1	Re	7	1500	4,5	D-Pv(8) + Tr.[Gt]
SA50L12A	H1849a	SA50X1	Re	12	1200	10	D-Pv(8) + Tr.[Gt]
SA50N18A	H1948a	SA50G1	Re	14	1800	2	D-Pv(8) _{fk}
SA50P16A	H1876	SA50G1 ^{+X1}	Re	16	1600	4	D-Pv(8+10) _{fk}
SA67C14A	H1920b	SA67G1	Au	3	1400	5	Geh + C ₂ S + CA [*]
SA67D14A	H1926b	SA67G1	Au	4	1400	5	D-Pv _{fk}
SA67E14A	S3181a	SA67G1	Au	5	1400	5	D-Pv _{fk}

Die Zusammensetzungen der einzelnen Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

^{+X1} neben dem glasigen Ausgangsmaterial ist in einem Teil der Probenkapsel auch ein rekristallisiertes Glas selbiger Zusammensetzung verwendet worden; die Produktphasen weichen nur geringfügig bezüglich ihrer Phasenanteile voneinander ab.

^a Thermoelementdraht gebrochen; die Temperatureinstellung erfolgte über eine konstante, aus vorherigen Experimenten ermittelten Heizleistung.

^b Abkürzungen der erhaltenen Produkt-Phasen bedeuten: *Pv*: amorphisierter Perowskit; *D-Pv*: geordneter Defektperowskit (Anzahl der Überstrukturlagen); Index *fk*: feinkörnige domänenreiche Defektperowskite; Index *ungeord.*: vermutl. ungeordneter, nicht amorphisierter Defektperowskit ohne Überstrukturreflexe; *C₂S*: γ -, β - oder α_L '-Modifikationen von Dicalciumsilikat Ca_2SiO_4 ; *Gt*: Andradit $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; *Geh*: Gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$; *CA**: nicht näher spezifizierte Calciumaluminatphasen; *L*[...]: Phasenanteile in Klammern < 5vol%; *Tr*[...]: Phasenanteile in Klammern < 2vol%.

5.1. Beobachtete Phasen

5.1.1. Sauerstoffdefekt-Perowskit: $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$

5.1.1.1. Synthese und Stabilität

Im aluminiumhaltigen System CaSiO_3 - $\text{CaAlO}_{2,5}$ existiert auf der Ausgangszusammensetzung von $x = 0,4$ ein dem eisenhaltigen Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ ähnlicher Defektperowskit mit $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ Stöchiometrie. Auch dieser Defektperowskit ist aufgrund seiner hohen Aluminiumgehalte ausreichend stabilisiert, um ohne zu amorphisieren auf Raumbedingungen abgeschreckt werden zu können. Er kann bei Drücken zwischen ca. 9 und 18 GPa und Temperaturen zwischen ca. 1200°C und 1900°C sowohl aus einem Glas als auch aus einem rekristallisierten Ausgangsmaterial mit entsprechender Zusammensetzung synthetisiert werden und bildet je nach Synthesetemperatur 1 - 30 μm große plättchenförmige Kristalle. Sein großes Stabilitätsfeld ist in Abbildung 5.1 graphisch dargestellt. Die untere Stabilitätsgrenze ist durch die Versuche H1794 und H1826 bei 1400°C eingeklammert, bei Drücken ≤ 8 GPa zerfällt er in die Tiefdruckphasenassoziation, die aus einem weiteren Defektperowskit mit $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ Stöchiometrie, einer Ca_2SiO_4 -Modifikation und Grossular besteht. Der mit verschiedenen Ausgangsmaterialien reproduzierbare Wechsel in der Phasenassoziation bei nur ± 1 GPa Druckunterschied weist deutlich auf eine Gleichgewichtsreaktion hin, zumal bei 9 GPa deutliche Anteile der Tiefdruckphasenassoziation mit dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit koexistieren. In der Probe mit einem rekristallisiertem Glas als Ausgangsmaterial sind in den Versuchsprodukten Hoch- und Tiefdruckphasenassoziation sogar mit annähernd gleich hohen Anteilen vertreten. Es sind daher keine zusätzlichen reversiblen Experimente an dieser Reaktionskurve durchgeführt worden. Ein Syntheseversuch über 20,5 Stunden bei 16 GPa und 1000°C hat lediglich zur Bildung eines

vollständig ungeordneten Perowskits geführt, welcher röntgenographisch ausschließlich anhand stark verbreiteter pseudokubischer Reflexe charakterisiert ist. Hierbei wird es sich jedoch nicht um eine Stabilitätsgrenze hin zu tiefen Temperaturen handeln, sondern vermutlich hat aufgrund der niedrigen Synthese-Temperatur keine Ordnung stattfinden können und der Perowskit verblieb somit metastabil in einem ungeordneten Zustand.

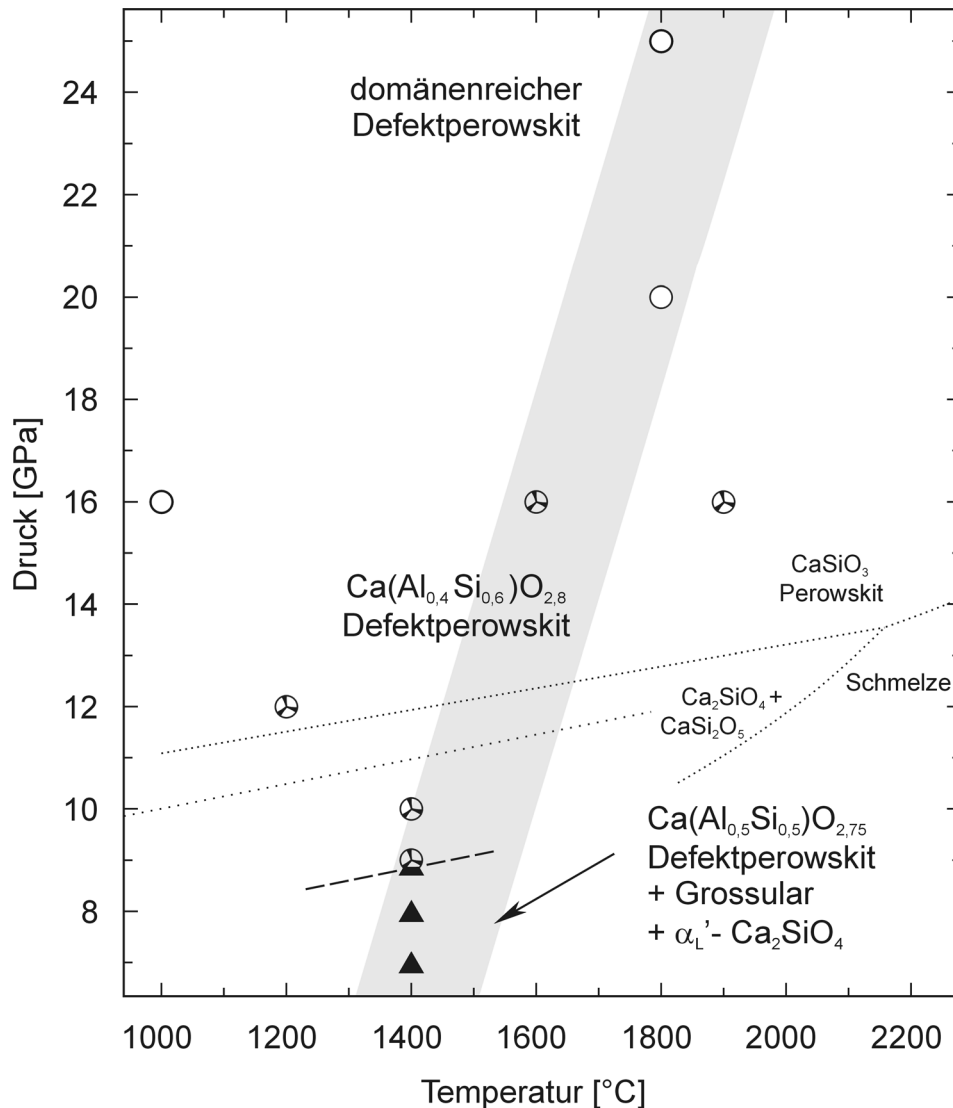


Abb. 5.1 P - T -Stabilitätsfeld des Defektperowskits $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$. Die verwendeten Symbole stehen für folgende Versuchsergebnisse: *Sterne*: Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$; *offene Kreise*: ungeordneter bzw. domänenreicher Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$; *gefüllte Dreiecke*: Tiefdruck-Phasenassoziation. Zusätzlich angedeutet ist die Reaktionskurve zur Tiefdruck-Phasenassoziation (*gestrichelt*) um das Stabilitätsfeld des Defektperowskits mit jenem von reinem CaSiO_3 -Perowskit (*punktiert*) vergleichen zu können. Die *fein-punktierte* Linie bezieht sich auf eine Studie mit abgeschreckten Proben von Gasparik et al. (1994) und die *grob-punktierte* Linie auf in situ Untersuchungen von Wang und Weidner (1994). Die *grau schattierte Fläche* zeigt grob die zu vermutenden P - T -Bedingungen des Erdmantels (nach Herzberg et al., 1996).

Dagegen kann der geordnete Defektperowskit bei 16 GPa bis über 1900°C ohne zu schmelzen gebildet werden, wie Versuch H1828 anhand von statistisch orientierten Kristallen mit vielen, auf Gleichgewichtsbedingungen hindeutenden $\sim 120^\circ$ Korngrenzwinkeln zeigt. In Abbildung 5.1 kann daher keine Schmelzkurve eingezeichnet werden. Die obere Druck-Stabilitätsgrenze ist durch den Übergang zu domänenreichen Strukturen geprägt, welche auf dieser Ausgangszusammensetzung ab 20 GPa auftreten. In Analogie zu den in Kapitel 5.1.2.1. beschriebenen Resultaten wird dieser Übergang fließend über ein relativ breites Druckintervall von ca. 4 GPa verlaufen. Da die Versuchprodukte bei 20 GPa erst eine beginnende Reflexverbreiterung bei einer noch relativ hohen Anzahl von schwachen Überstrukturreflexen zeigen, wird vermutet, dass der geordnete Defektperowskit mindestens bis ca. 18 GPa synthetisiert werden kann. Ob die einsetzende Bildung dieser domänenreichen Strukturen allerdings auch die obere Stabilitätsgrenze des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits definiert, hängt wesentlich von der Stabilität oder Metastabilität dieser domänenreichen Defektperowskiten ab. Dies wird in Kapitel 5.2. diskutiert.

Die Phasenbreite des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits ist weniger genau bestimmt als jene des eisenhaltigen Defektperowskits, da in Synthesversuchen auf benachbarten Zusammensetzungen von $x = 0,33$ oder $x = 0,45$ (H1948b, H1932) anstatt neuer Phasen oder Phasenassoziationen grundsätzlich nur domänenreiche Defektperowskite gebildet worden sind. Auch treten metastabil keine stark aluminiumhaltigen Phasen auf, welche eine etwas aluminiumärmere Restzusammensetzung erzeugen würden. Die Versuchsprodukte von H1783 mit rekristallisiertem Ausgangsmaterial, in welchen neben dem stabilen Defektperowskit auch geringe metastabile Anteile der Tiefdruckphasenassoziation $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,75}$ - Ca_2SiO_4 - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ koexistieren, zeigen allerdings einen aluminiumreicheren Defektperowskit mit einer etwas inhomogenen Zusammensetzung von $x \approx 0,42$ (Tab. 5.2). Diese können als Anzeichen einer etwas größeren Phasenbreite des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits gesehen werden, welche im Vergleich zu dem eisenhaltigen Defektperowskit mit der chemisch höheren Ähnlichkeit von Aluminium und Silizium im Vergleich zu Eisen begründet sein wird.

Tab. 5.2 Mikrosondenanalysen von verschiedenen aluminiumhaltigen Defektperowskiten. Die Zahlen in Klammern bezeichnen 1σ Standardabweichung, berechnet aus dem Durchschnittswert von bis 30 Einzelanalysen und beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Versuch	H1770	H1783	H1841
T	1600°C	1400°C	1500°C
P	16 GPa	10 GPa	7 GPa
x (Startmat.)	0,400	0,400	0,500
SiO_2	31,88 (18)	30,64 (26)	26,84 (31)
Al_2O_3	18,07 (08)	19,06 (26)	22,66 (21)
CaO	50,11 (19)	50,23 (16)	50,46 (59)
Total	100,06	99,93	99,96
Si^{4+}	0,597 (3)	0,573 (5)	0,499 (6)
Al^{3+}	0,399 (2)	0,420 (5)	0,496 (5)
Ca^{2+}	1,005 (3)	1,007 (2)	1,005 (9)
Kationen	2,000	2,000	2,000
Anionen	2,796	2,783	2,747
x (berechnet)	0,400	0,423	0,499

5.1.1.2. Optische Eigenschaften

Da von dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit keine Einkristalle gezüchtet worden sind, können die optischen Eigenschaften nur anhand geeigneter Dünnschlifflagen von Kristallen mit ausreichender Größe abgeschätzt werden (H1770). Die Kristalle sind farblos und zeigen wiederum eine relativ hohe Lichtbrechung. Bei gekreuzten Polarisatoren (Abb. 5.2) erscheinen senkrecht der Schliffebene orientierte Kristallplättchen mit der höchsten Interferenzfarbe von einem Maisgelb der ersten Ordnung, welche einer Doppelbrechung von $n_\gamma - n_\alpha \approx 0,011$ entspricht. Im Gegensatz zum eisenhaltigen Defektperowskit verhalten sich die Kristalle des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits optisch positiv und besitzen ebenfalls einen relativ kleinen Winkel zwischen den optischen Achsen. Entlang Orientierungen mit maximaler Doppelbrechung sind bereits im optischen Mikroskop polysynthetische Zwillingslamellen zu erkennen, welche bis ca. 1 μm breit sind und dem ferroelastischen Zwillingsgesetz angehören (s. Kap. 5.1.1.4.).

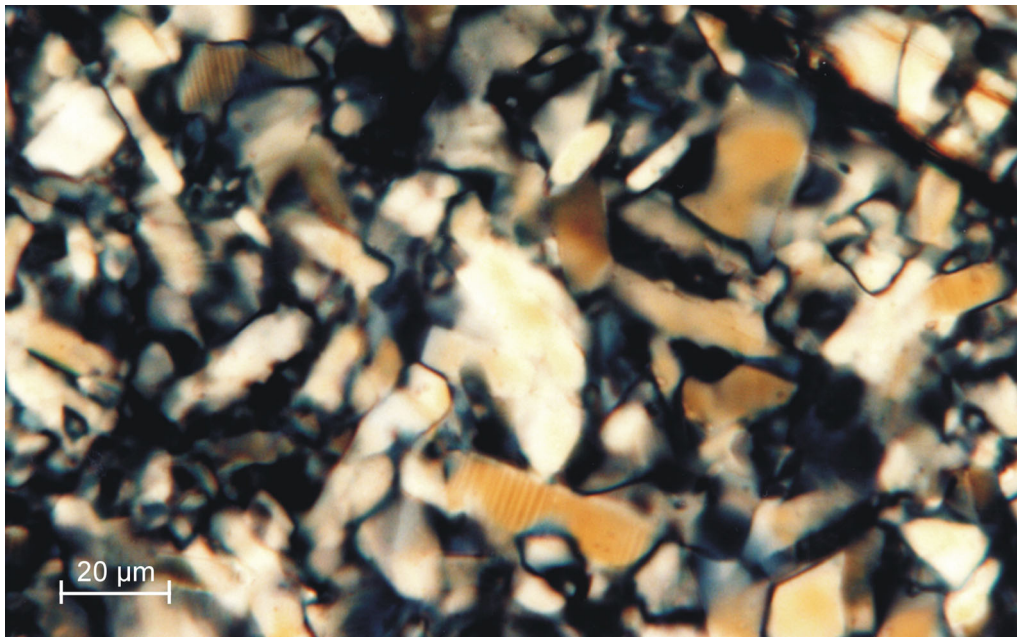


Abb.5.2 Dünnschliff der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskite (H1770), photographiert unter dem optischen Mikroskop bei gekreuzten Polarisatoren. Kristalle in welchen die c^* -Achse annähernd parallel der Bildebene verläuft, zeigen eine maximale Interferenzfarbe von einem Maisgelb der ersten Ordnung und teilweise eine polysynthetische Verzwilligung in der Größenordnung von 1 μm .

5.1.1.3. Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie und Elektronenbeugung

Ein typisches Pulverdiffraktogramm des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits mit einem gutem Reflex- zu Untergrundverhältnis ist anhand der Versuchsprodukte von H1770 in Abbildung 5.3 dargestellt. Es ist annähernd einphasig, als einzige Fremdphase sind ca. 0,3 % Einschlüsse von Grossular vorhanden, dessen intensivster Reflex bei $d = 2,649 \text{ \AA}$ mit einer relativen Intensität von $< 2 \%$ zum Gesamtdiffraktogramm beiträgt (Ergebnisse aus LeBail-/ Rietveld-Verfeinerung). Reflexintensitäten des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits mit ihren d -Werten (s. Tab. A1.2) zeigen große Ähnlichkeit mit dem Pulverdiffraktogramm des eisenhaltigen Defektperowskits (s. Abb. 4.4), was auf eine ähnliche Gittermetrik und Kristallstruktur schließen lässt.

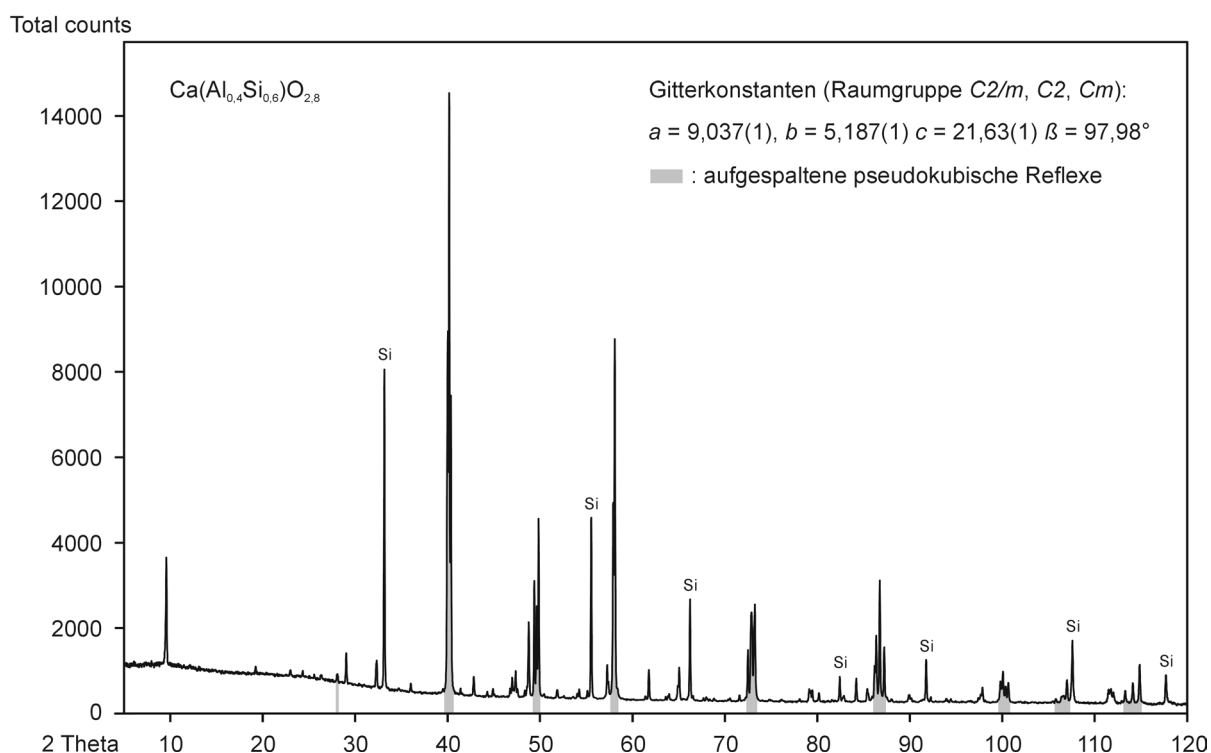


Abb. 5.3 Pulverdiffraktogramm des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits. Grau markierte Reflexgruppen können mit einer pseudokubischen Gitterkonstante von $3,69 \text{ \AA}$ indiziert werden, die tatsächliche Symmetrie ist C-zentriert monoklin, wie Verfeinerungen des LeBail-Algorithmus anhand der angegebenen *Gitterkonstanten* belegen. Mit *Si* gekennzeichnete Reflexe sind auf einen internen Silizium-Standard zurückzuführen.

Entsprechend kann das Gitter wieder mit den in Abbildung 4.6 gezeigten reellen sowie pseudosymmetrischen Zellen aufgestellt werden und die in Tabelle 4.4 gegebenen

Transformationsmatrizen behalten ihre Gültigkeit. Das wahre Gitter ist *C*-zentriert monoklin ($C2/m$, $C2$, Cm), die monoklinen Gitterkonstanten sind mit Hilfe des LeBail-Algorithmus und einem resultierenden *R*-Faktor von ca. 4% angepasst und zusammen mit den Gitterkonstanten aller übrigen pseudosymmetrischen Aufstellungen in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tab. 5.3 Auflistung der verfeinerten monoklinen Gitterkonstanten des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits zusammen mit berechneten Gitterkonstanten pseudosymmetrischer Gitteraufstellungen. Gitterkonstanten der pseudo-orthorhombischen Aufstellung sind in einer monoklinen Aufstellung verfeinert worden und belegen, dass das Gitter des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits unter Verwendung dieser extrem großen Zelle metrisch orthorhombisch wäre. Eine aus den monoklinen Gitterkonstanten und der Annahme von 20 Formeleinheiten pro Einheitszelle (Überstruktur und *C*-Zentrierung) errechneten Dichte beträgt $3,72 \text{ g cm}^{-3}$.

Zellaufstellung	$a [\text{\AA}]$	$b [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	$\alpha [^\circ]$	$\beta [^\circ]$	$\gamma [^\circ]$	$R_p [\%]$
mkl	9,0370 (2)	5,1868 (1)	21,626 (1)	90,00	97,98 (1)	90,00	3,97
pseudo-kub	3,69	3,69	3,69	90,00	90,00	90,00	--
pseudo-rh	21,63	21,63	21,63	13,82	13,82	13,82	--
pseudo-hex	5,202	5,202	64,25	90,00	90,00	120,0	--
pseudo-rth	9,0373 (2)	5,1872 (1)	64,246 (1)	90,00	90,02 (1)	90,00	3,79

Geringfügige Unterschiede in der Reihenfolge und dem Grad der Aufspaltung von pseudokubischen Reflexen (in Abb. 5.3 grau unterlegt) resultieren aus einer geringeren Verzerrung des monoklinen Gitters von der rhomboedrischen Symmetrie. Anhand der Gitterkonstanten lässt sich errechnen, dass bei konstantgehaltener *b*-Achse die monokline *a*-Achse nur um 0,6% gegenüber der entsprechenden Richtung im rhomboedrischen Gitter gedehnt ist. Die pseudo-rhomboedrisch dreizählige Achse steht hier senkrecht auf der *a*-*b*-Ebene, weshalb das Gitter des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits metrisch orthorhombisch wäre. Allerdings muss auch hier wiederum als konventionelle Einheitszelle die kleinere *C*-zentrierte monokline Zelle gewählt werden, da aufgrund der in Kapitel 5.1.1.4 diskutierten Zwillinge, eine rhomboedrische Übergruppe existieren muss, die keine Symmetrierniedrigung in die orthorhombische Aufstellung erlaubt.

Die mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie gefundenen Gitterkonstanten werden anhand von Elektronenbeugungsaufnahmen verifiziert. Diese Aufnahmen veranschaulichen auch die metrische und strukturelle Ähnlichkeit mit dem eisenhaltigen Defektperowskit. Indizierte Elektronenbeugungsbilder des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits entlang der zwei wesentlichsten Hauptzonenachsen $[010]$ und $[100]$ sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind wiederum die pseudokubischen Reflexe mit hoher Intensität, sowie eine vollständig geordnete 10-fache Überstruktur entlang einer pseudokubischen $[111]$ -Richtung, welche ausschließlich scharfe Reflexe und keine Ausbildung von „streaks“ erkennen lässt.

Auch bei diesem Defektperowskit sind ungerade $00l$ -Reflexe durch eine geringe, aber eindeutig vorhandene Intensität gekennzeichnet, lediglich die Intensitätsverhältnisse der geraden $00l$ -Reflexe sind gleichmäßiger verteilt als jene des eisenhaltigen Defektperowskits. TEM-Hochauflösungsabbildungen können von dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit nicht aufgenommen werden, da diese Phase wesentlich empfindlicher auf den Elektronenstrahl reagiert und bereits bei niedriger Vergrößerung zur Amorphisierung neigt.

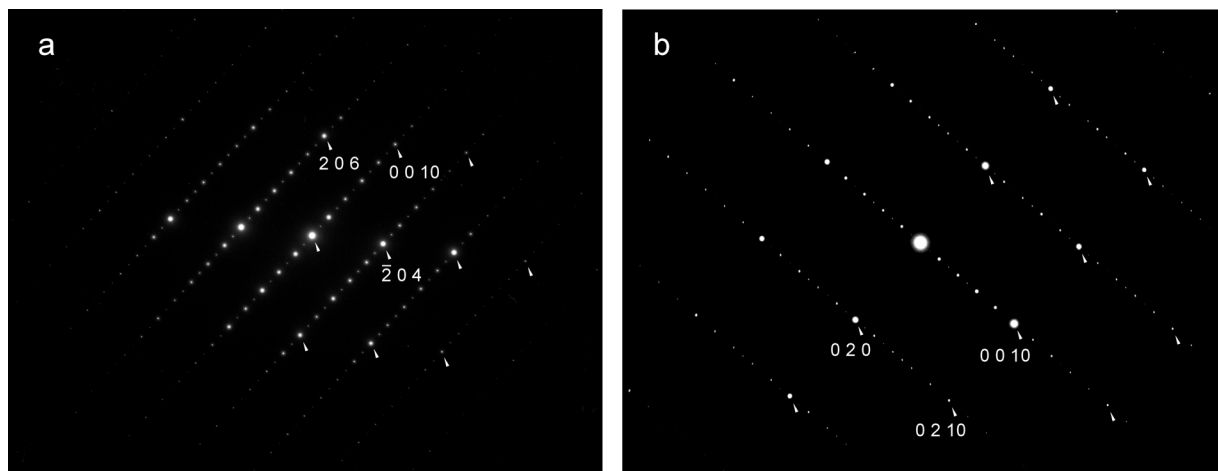


Abb. 5.4 Elektronenbeugungsbilder des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits entlang der beiden wesentlichsten Hauptzonenachsen **a** $[010]$ und **b** $[100]$. Einige der auffallend intensiven pseudokubischen Reflexe sind mit einem *Pfeil* markiert, die angegebenen *Indizes* beziehen sich auf das monokline Gitter. Die Ausbildung einer vollständig geordneten 10-fachen Überstruktur entlang der pseudokubischen $[111]$ -Richtung ist wiederum an fehlenden „streaks“ zu erkennen.

5.1.1.4. Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der synthetisierten $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Kristalle ist ebenfalls, wie jene der eisenhaltigen Defektperowskite, von polysynthetischen Zwillingslamellen dominiert, welche keine Versetzungen innerhalb der Domänenwände aufweisen und somit nicht als Deformationszwillinge entstanden sein können. Auch darüber hinaus treten Versetzungen in diesen Kristallen nur selten auf. Die polysynthetischen Zwillingslamellen sind üblicherweise ca. $0,1\text{-}1\ \mu\text{m}$ breit und durch etwas unebene Domänenwände begrenzt. Vereinzelt haben sich nadelförmige Domänenenden ausgebildet (Abb. 5.5), welche wiederum auf einen ferroelastischen Ursprung der Zwillinge hinweisen. Untersuchungen der Orientierungsbeziehung zwischen Wirt und Zwillingen mit Hilfe der Elektronenbeugung ergeben ein identisches

Zwillingsgesetz wie für die ferroelastischen Zwillinge des eisenhaltigen Defektperowskits (s. Tab. 4.5), welches anhand einer unveränderten Orientierung der monoklinen c^* -Achse und einer zunehmenden Aufspaltung von entfernter gelegenen Reflexen charakterisiert ist (analog zu Abb. 4.8) und mit einem Symmetrieverlust einer dreizähligen Achse erklärt werden kann (math. Beschreibung analog zu Kap. 4.1.1.4.). Folglich weisen auch diese Zwillinge wieder auf eine rhomboedrische Symmetrie der Kristalle während der hohen Synthesetemperaturen hin. Aufgrund der geringeren Gitterverzerrung von der rhomboedrischen Symmetrie ist die Aufspaltung, insofern überhaupt sichtbar (s. Kap. 4.1.1.4.), deutlich geringer (nur 40%) als jene des eisenhaltigen Defektperowskits und entsprechend schlecht sind die Zwillingsgrenzen in Hellfeldabbildungen entlang der Hauptzonenachsen $[010]$ und $[100]$ zu erkennen.

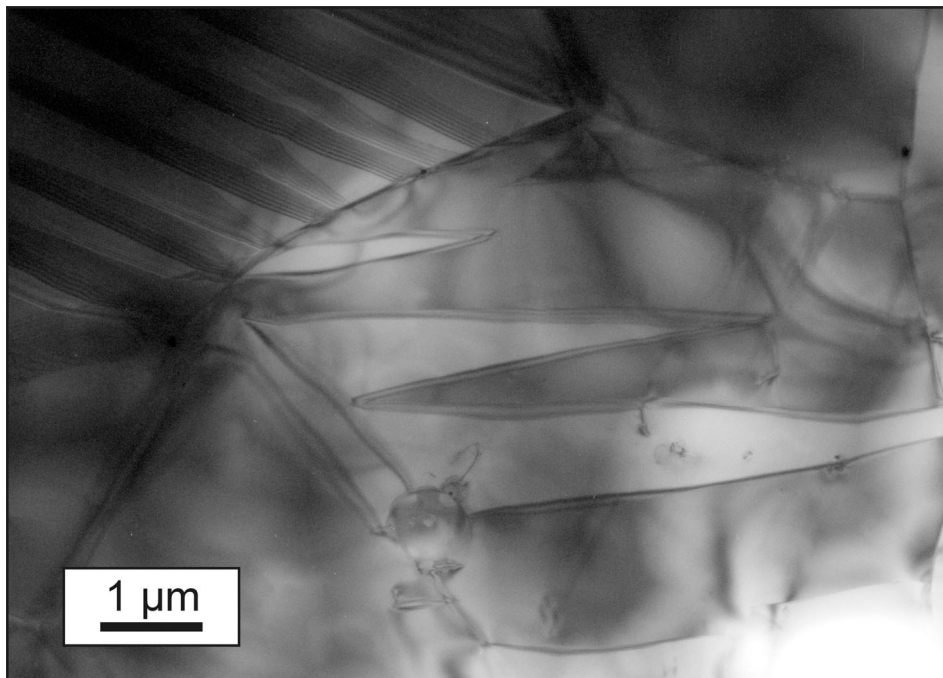


Abb. 5.5 Polysynthetische Zwillingslamellen in dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit (H1770). Teilweise haben sich die Zwillingslamellen bereits von einer angrenzenden Domänenwand abgelöst und zeigen die für ferroelastische Zwillinge charakteristischen nadelförmigen Domänenenden.

Als weiteres Zwillingsgesetz tritt bei dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit zusätzlich das in Kapitel 4.1.1.4. beschriebene Wachstumszwillingsgesetz auf, bei welchem der Zwilling eine um ca. 110° verkippte c^* -Achse besitzt und welches prinzipiell einen Orientierungswechsel der gebildeten Überstruktur zwischen einer der vier theoretisch möglichen pseudokubischen $[111]$ -Richtungen darstellt. Es bildet hier üblicherweise unebene und vereinzelt durch den

Kristall verlaufende Domänenwände und kommt selbst noch bei der niedrigsten Synthesetemperatur von 1200°C gelegentlich vor, wo es am leichtesten in größeren Kristallen anhand einer Richtungsänderung der ferroelastischen Zwillingsdomänen zu erkennen ist. Ein Beispiel mit den dazugehörigen Beugungsbildern ist in Abbildung 5.6 gegeben.

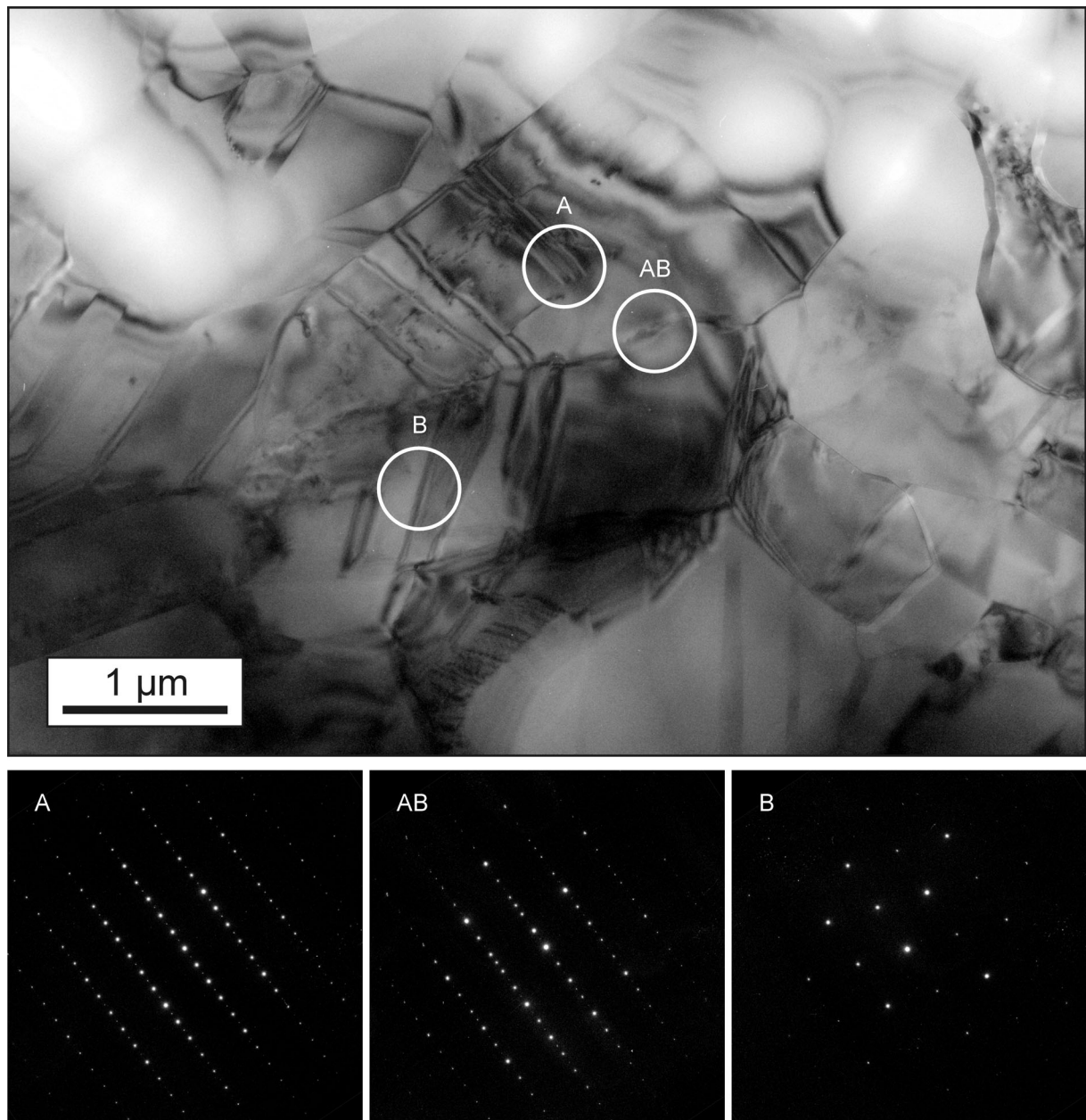


Abb. 5.6 TEM-Hellfeldabbildung und zugehörige SAED-Beugungsbilder eines Kristalls des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits (H1849b), welcher sowohl eine Verzwillingung nach dem Wachstumsgesetz als auch polysynthetische Zwillingslamellen nach dem ferroelastischen Zwillingsgesetz aufweist. Aufgrund der niedrigen Synthesetemperatur von 1200°C sind die Kristalle relativ feinkörnig. Zwillingsdomänen des Wachstumsgesetzes sind mit *A* und *B* bezeichnet, die den Beugungsbildern entsprechenden Stellen im Kristall sind in der Hellfeldabbildung *eingekreist*. Die Beugungsbilder sind entlang der Hauptzonenachsen *A* $[010]$ und *B* $[201]$ orientiert.

Das Hellfeldbild ist gegenüber der Hauptzonenachse der Beugungsbilder etwas verkippt, um den Kontrast zwischen den Zwillingsdomänen zu erhöhen, eine Aufspaltung von Reflexen aufgrund des ferroelastischen Zwillingsgesetzes ist relativ schlecht zu erkennen. Als Wachstumszwillinge werden diese, genauso wie jene im eisenhaltigen Defektperowskit, erst oberhalb einer bestimmten Synthesetemperatur auftreten können, da eine gewisse Keimbildungsenergie der Zwillinge erst überwunden werden muss, welche wesentlich aus Spannungen in der Domänenwand bestimmt wird. Die Tatsache, dass dieses Zwillingsgesetz im $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit bereits bei der niedrigsten Synthesetemperatur von 1200°C vorkommt, ist vermutlich im Vergleich zu der höheren Bildungstemperatur im eisenhaltigen Defektperowskit in einer geringeren Verzerrung begründet, die durch die ähnlicheren Ionenradien von Silizium und Aluminium im Gegensatz zu Eisen verursacht wird.

5.1.1.5. Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

Um Informationen über die Besetzung der verschiedenen möglichen Kationenpositionen in dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit zu erhalten, sind sowohl EEL-Spektren der Silizium *K*-Kante als auch der Aluminium *K*-Kante aufgenommen worden. Die Silizium *K*-Kante des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits ist in Abbildung 5.7 wiederum zusammen mit Referenzspektren von tetraedrisch koordiniertem Silizium in Quarz und oktaedrisch koordiniertem Silizium in Stishovit dargestellt. Im Vergleich zu dem Spektrum des eisenhaltigen Defektperowskits (s. Abb. 4.13) ist in dem Spektrum des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits ein ähnlicher doppelter Kantenansatz der Silizium *K*-Kante zu beobachten, welcher ebenfalls aus zwei überlappenden Linien bei ca. 1846,0 eV und 1849,5 eV zusammengesetzt ist. Beide Linien sind im Vergleich zu den Referenzspektren wieder etwas breiter, lediglich die erste Linie bei 1846,0 eV scheint in dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit eine geringfügig höhere Intensität aufzuweisen. Der doppelte Silizium *K*-Kantenansatz des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit kann daher analog zu dem eisenhaltigen Defektperowskit mit der Existenz von sowohl vierfach als auch sechsfach koordiniertem Silizium in der Struktur des Defektperowskits interpretiert werden, wobei auch Anteile von fünffach koordiniertem Silizium nicht ausgeschlossen werden können.

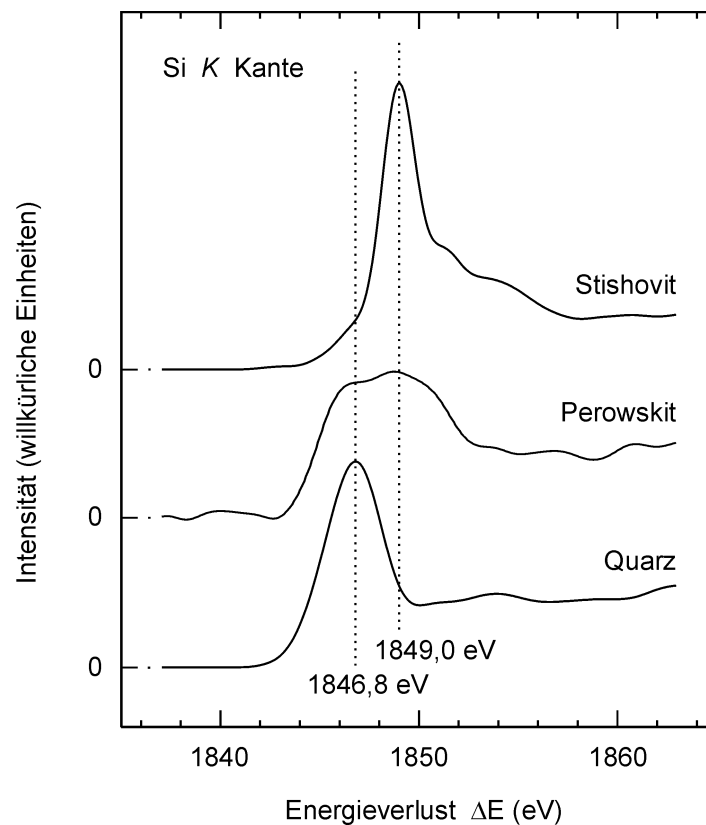


Abb. 5.7 EEL-Spektrum der Si *K*-Kante des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits zusammen mit Referenzspektren von *Stishovit* und *Quarz*. Der doppelte Kantenansatz des Defektperowskits kann mit der Koexistenz von vierfach und sechsfach koordiniertem Silizium interpretiert werden, wobei aufgrund der Linienüberlappung auch Anteile von fünffach koordiniertem Silizium nicht auszuschließen sind.

Der Einfluss der Aluminiumkoordination auf die Aluminium *K*-Kante ist insbesondere anhand von XANES-Messung ausführlich untersucht und beschrieben (z.B. Bokhoven et al., 1999, 2001). Da sowohl tetraedrisch koordinierte AlO_4^{5-} und SiO_4^{4-} -Komplexe, als auch oktaedrisch koordinierte AlO_6^{9-} und SiO_6^{8-} -Komplexe jeweils isoelektronisch sind, verhalten sich die Spektren der Aluminium *K*-Kante qualitativ ähnlich jenen der Silizium *K*-Kante. Messungen der Aluminium *K*-Kante verschiedener Verbindungen mit bekannter Aluminiumkoordination haben gezeigt, dass diese ebenfalls zur Charakterisierung der Aluminiumkoordination in unbekannten Strukturen verwendet werden können (z.B. Li et al., 1995), wie z.B. zur Bestimmung der Aluminiumkoordination in Magnesiumsilikat-Perowskit (Andrault et al., 1998). Das entsprechende EEL-Spektrum des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits ist in Abbildung 5.8 zusammen mit einem Referenzspektrum von Korund mit ausschließlich oktaedrisch koordiniertem Aluminium dargestellt. Es wird von einer Linie bei ca. 1568,7 eV dominiert, zusätzlich ist untergeordnet eine zweite Linie bei ca. 1566,3 eV zu erkennen. Das

Referenzspektrum von Korund weist neben der wesentlichen Linie bei 1568,7 eV eine zweite Linie bei ca. 1572,4 eV auf, deren Existenz bekanntermaßen auf die Verzerrung der oktaedrischen Umgebung von Aluminium in Korund zurückzuführen ist (z.B. Li et al., 1995). Typische Werte für den Energieverlust der Aluminium *K*-Kante von diversen Silikaten mit Aluminium in vierfacher Koordination liegen zwischen ca. 1566,0 und 1567,3 eV und solche für sechsfach koordiniertes Aluminium zwischen 1567,8 und 1569,1 eV (z.B. Li et al., 1995). Folglich kann das Spektrum des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits mit der Existenz von überwiegend oktaedrisch koordiniertem Aluminium interpretiert werden.

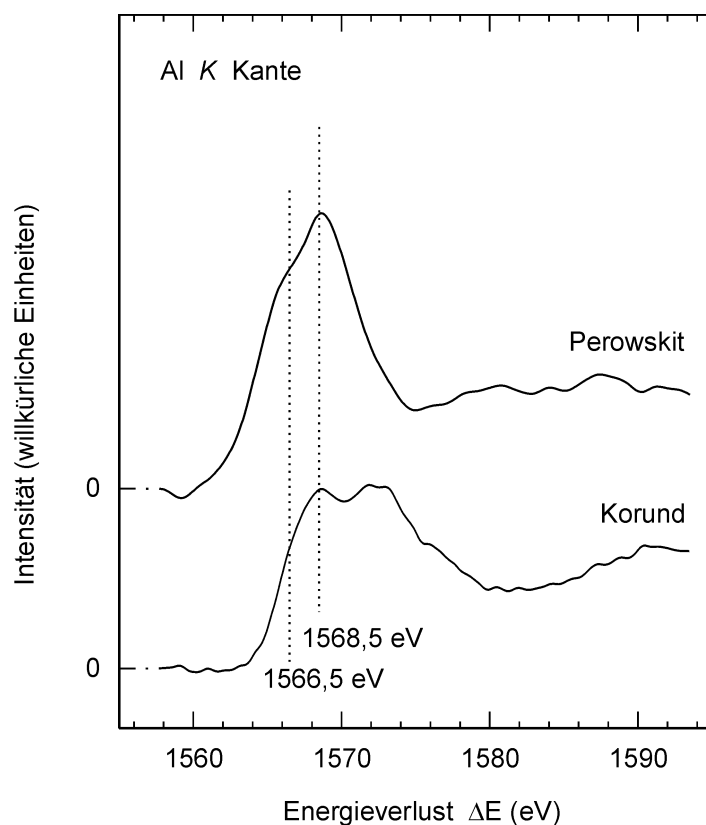


Abb. 5.8 EEL-Spektrum der Al *K*-Kante des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits zusammen mit einem Referenzspektrum von *Korund* mit ausschließlich sechsfach koordiniertem Aluminium. Das Spektrum des Defektperowskits weist auf überwiegend sechsfach koordiniertes Aluminium hin, untergeordnet sind vermutlich aber auch Anteile von fünffach oder eventuell vierfach koordiniertem Aluminium vorhanden.

Für die schwächere Vorkantenlinie bei ca. 1566,3 eV kommen dagegen mehrere Ursachen in Betracht. Zum einen ist dieser Energiebereich charakteristisch für Anteile von tetraedrisch koordiniertem Aluminium. Diese Deutung ist jedoch nicht kompatibel mit der Beobachtung, dass die Silizium *K*-Kante des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits verglichen mit dem

eisenhaltigen Defektperowskit ebenfalls eine geringfügig höhere Intensität bei einem Energieverlust von tetraedrisch koordiniertem Silizium aufweist. Der aluminiumhaltige Defektperowskit müsste somit einen etwas höheren Anteil an tetraedrisch koordinierten Kationen besitzen, was sowohl aus der Stöchiometrie als auch den Intensitäten der Pulverdiffraktometrie nicht zu erwarten ist (s. Kap. 5.1.1.3.). Jedoch kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass solch ein höherer Anteil an tetraedrisch koordinierten Kationen auf einem höheren Anteilen einer amorphen Oberflächenschicht beruht, da der aluminiumhaltige Defektperowskit empfindlicher auf den Elektronenstrahl reagiert. Diese Linie könnte teils aber auch mit einem elektronischen Übergang in andere s-artige Zustände begründet sein, wie aus Verbindungen mit Aluminium in ausschließlich verzerrt-oktaedrischer Koordination bekannt ist (z.B. Li et al., 1995). Jedoch sollte diese Linie dann eine bei weitem nicht so hohe Intensität besitzen. Allerdings könnte die Linie bei 1566,3 eV auch auf fünffach koordiniertes Aluminium in der Struktur des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits hinweisen. Je nach Verzerrungsgrad dieses Polyeders würde der entsprechende Energieverlust etwas variabel zwischen jenem von vierfach und sechsfach koordiniertem Aluminium liegen, so dass diese Linie aufgrund der relativ breiten Spektren vermutlich nicht deutlich aufgelöst wäre. Zusätzlich zeigt aber ein Spektrum von Andalusit mit ausschließlich fünffach koordiniertem Aluminium eine ähnliche Vorkantenlinie bei Energien von ca. 1566,5 eV (Li et al., 1995). Unter der Annahme, der Energieverlust von fünffach koordiniertem Silizium läge etwas verschoben hin zu sechsfach koordiniertem Silizium, so würde verglichen mit dem eisenhaltigen Defektperowskit eine partielle Besetzung dieser Plätze in dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ Defektperowskit mit Aluminium zum einen die geringfügige relative Abnahme an Intensität der Linie bei 1849,5 eV der Silizium *K*-Kante und zu anderen die beobachtete Vorkantenlinie der Aluminium *K*-Kante erklären.

5.1.2. Sauerstoffdefekt-Perowskit: $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$

5.1.2.1. Stabilität

Auf der Ausgangszusammensetzung $x = 0,5$ ist ein weiterer Sauerstoffdefektperowskit mit $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ Stöchiometrie stabil (s. Tab. 5.2), welcher zusätzlich auch in der Tiefdruckphasenassoziation der $x = 0,4$ Ausgangszusammensetzung auftritt. Er kann sowohl durch Rekristallisation eines entsprechend stöchiometrischen Glases, als auch über die Reaktion von $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Gehlenit mit einer Ca_2SiO_4 -Modifikation bei Drücken zwischen ca. 4 und 12 GPa und Temperaturen zwischen ca. 1200°C und über 1600°C annähernd phasenrein synthetisiert werden. Abhängig von der Synthesetemperatur bildet er üblicherweise schwach plättchenförmige Kristalle von 1 µm bis 30 µm Größe, in Versuch H1841 sind ausnahmsweise sogar bis ca. 150 µm große Kristalle gewachsen. Beim Abschrecken auf Raumbedingungen bleibt er ebenso wie die anderen Defektperowskite strukturell erhalten.

Sein großes Stabilitätsfeld ist, wie bereits durch die Synthesebedingungen angedeutet, zu deutlich niedrigeren Drücken verschoben und anhand der Versuchsergebnisse auf der $x = 0,5$ Ausgangszusammensetzung in Abbildung 5.9 graphisch dargestellt. Bei Drücken unterhalb von 4 GPa zerfällt der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit in die Tiefdruckphasenassoziation $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ -Gehlenit plus eine Ca_2SiO_4 -Modifikation. Diese Reaktionskurve ist bei 1400°C mit Hilfe der Experimente H1920a und H1926a eingeklammert. Auf die Durchführung von reversiblen Experimenten ist wiederum verzichtet worden, da der mit verschiedenen Ausgangsmaterialien reproduzierbare Wechsel in der Phasenassoziation bei nur einem GPa Druckunterschied deutlich auf eine Gleichgewichtseinstellung hinweist, zumal das kristalline Ausgangsmaterial der Tiefdruckphasenassoziation entspricht und die Synthese des Defektperowskits aus beiden Ausgangsmaterialien keinerlei Keimbildungsschwierigkeiten erkennen lässt. Synthesversuche bis 1650°C bei nur 6 GPa Druck zeigen keine Hinweise auf eine Schmelzbildung, was wiederum auf eine relativ hohe Schmelztemperatur schließen lässt. Zu hohen Drücken werden die Synthesebedingungen des geordneten $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits ebenfalls durch den Übergang zu domänenreichen Defektperowskiten begrenzt, welche auf dieser Zusammensetzung erstmals bei 14 GPa auftreten. Der bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen beobachtete fließende Übergang von der geordneten Struktur bei 12 GPa zu einer domänenreichen Struktur bei 16 GPa (s. Kap. 5.1.3.) weist auf einen kontinuierlich verlaufenden Prozess über bis zu 4 GPa hin, welcher überwiegend druckbedingt ist bzw. mit leicht negativer Steigung verlaufen könnte. Die tatsächliche Hochdruckstabilität des geordneten Defektperowskits hängt aber wesentlich davon ab, ob es

sich bei diesem Übergang um einen stabilen oder metastabil verlaufenden Prozess handelt (s. Kap. 5.2.).

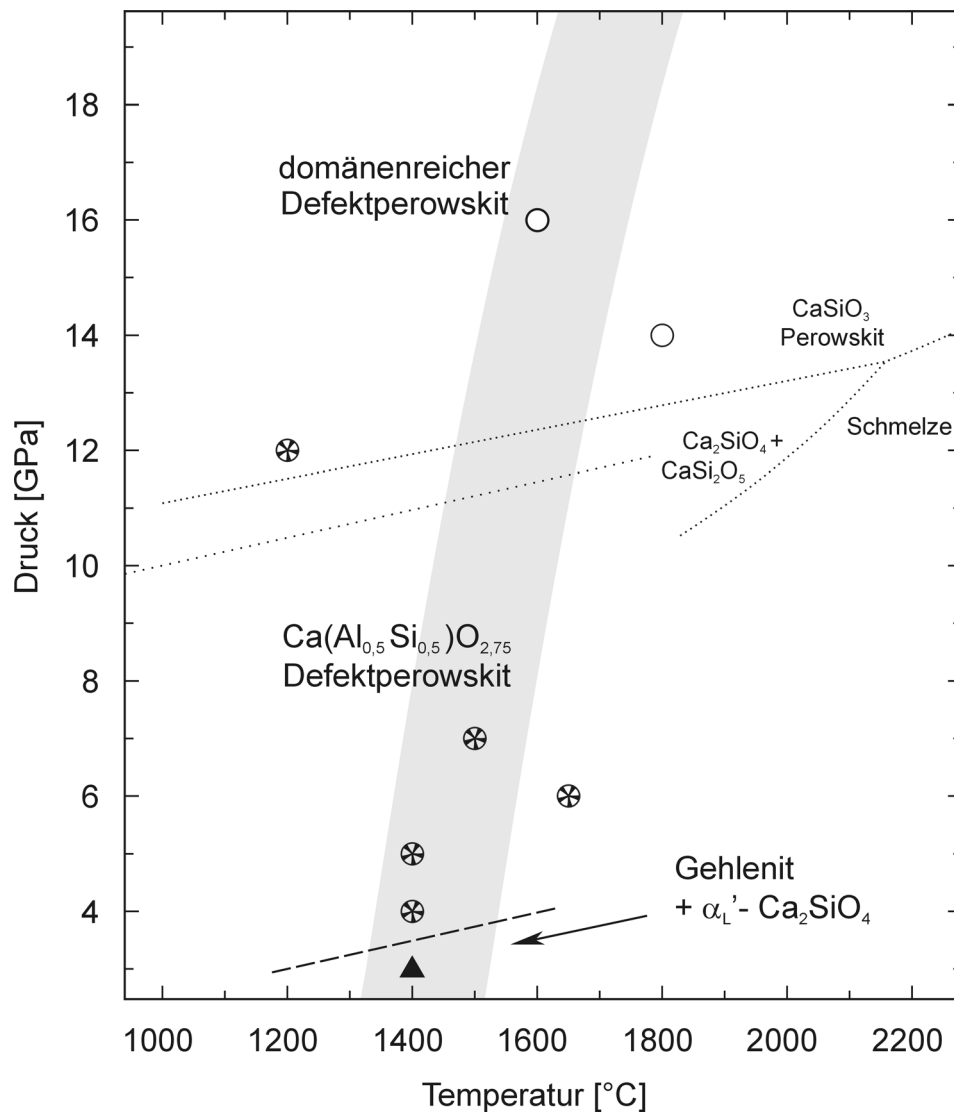


Abb. 5.9 *P-T*-Stabilitätsfeld des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits. Die verwendeten Symbole stehen für folgende Versuchsergebnisse: *Sterne*: Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$; *offene Kreise*: domänenreicher Defektperowskit $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$; *gefülltes Dreieck*: Tiefdruck-Phasenassoziation. Zusätzlich angedeutet ist die Reaktionskurve zu der Tiefdruck-Phasenassoziation (*gestrichelt*) um das Stabilitätsfeld des Defektperowskits mit jenem von reinem CaSiO_3 -Perowskit (*punktiert*) vergleichen zu können. Die *fein-punktierte* Linie bezieht sich auf eine Studie mit abgeschreckten Proben von Gasparik et al. (1994) und die *grob-punktierte* Linie auf in situ Untersuchungen von Wang und Weidner (1994). Die *grau schattierte Fläche* gibt grob die zu vermutenden *P-T*-Bedingungen des Erdmantels an (nach Herzberg et al., 1996).

Die Phasenbreite des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits kann anhand der vorliegenden Experimente nicht abgeschätzt werden, da Versuche auf benachbarten Zusammensetzungen von $x = 0,45$ und $x = 0,67$ (H1932, S3181a) anstatt stabiler Mehrphasenassoziationen lediglich

domänenreiche Perowskitstrukturen ergeben. In Analogie zu den anderen beiden $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ - und $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskiten muss aber angenommen werden, dass die Phasenbreite des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits allgemein wieder relativ beschränkt ist, lediglich aufgrund der chemisch höheren Ähnlichkeit von Silizium und Aluminium im Vergleich zu Eisen etwas breiter als jene des eisenhaltigen Defektperowskits sein könnte.

5.1.2.2. Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits können relativ gut an Dünnschliffen der grobkörnigen Versuchsprodukte von H1841 bestimmt werden. Die Kristalle sind wiederum farblos und besitzen eine relativ hohe Lichtbrechung. Bei gekreuzten Polarisatoren zeigt der Defektperowskit eine maximale Interferenzfarbe bis hin zu einem leicht bläulichem Rot der ersten Ordnung, welche einer Doppelbrechung von $n_\gamma - n_\alpha \approx 0,020$ entspricht (Abb. 5.10). Zusätzlich treten je nach Orientierung violettblaue oder dunkelbraune anomale Interferenzfarben auf (z.B. Abb. 5.10 unten rechts). Konoskopische Beobachtungen zeigen, dass der optische Charakter der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Kristalle positiv und der Winkel zwischen den optischen Achsen relativ klein ist. Deutlich sind bereits im optischen Mikroskop verschiedene Verzwillingungen zu beobachten. Fast alle Kristalle zeigen polysynthetische Zwillinge, welche dem ferroelastischen Zwillingsgesetz angehören (s. Kap. 5.1.2.4.). Kristalle, bei denen die Zwillingslamellen parallel Polarisator oder Analysator liegen, befinden sich allgemein in Auslöschung, da die c^* -Achse, welche wiederum $\sim n_\gamma$ entspricht, auch bei diesem Defektperowskit annähernd parallel der Zwillingswand verläuft (s. Kap. 5.1.2.4.). Zusätzlich können Wachstumszwillinge beobachtet werden, welche in einzelnen Fällen Durchkreuzungszwillinge, wie in Abbildung 5.10 (oben), häufiger jedoch eine breite parallel begrenzte Domäne, wie in Abbildung 5.10 (unten links), ausgebildet haben.

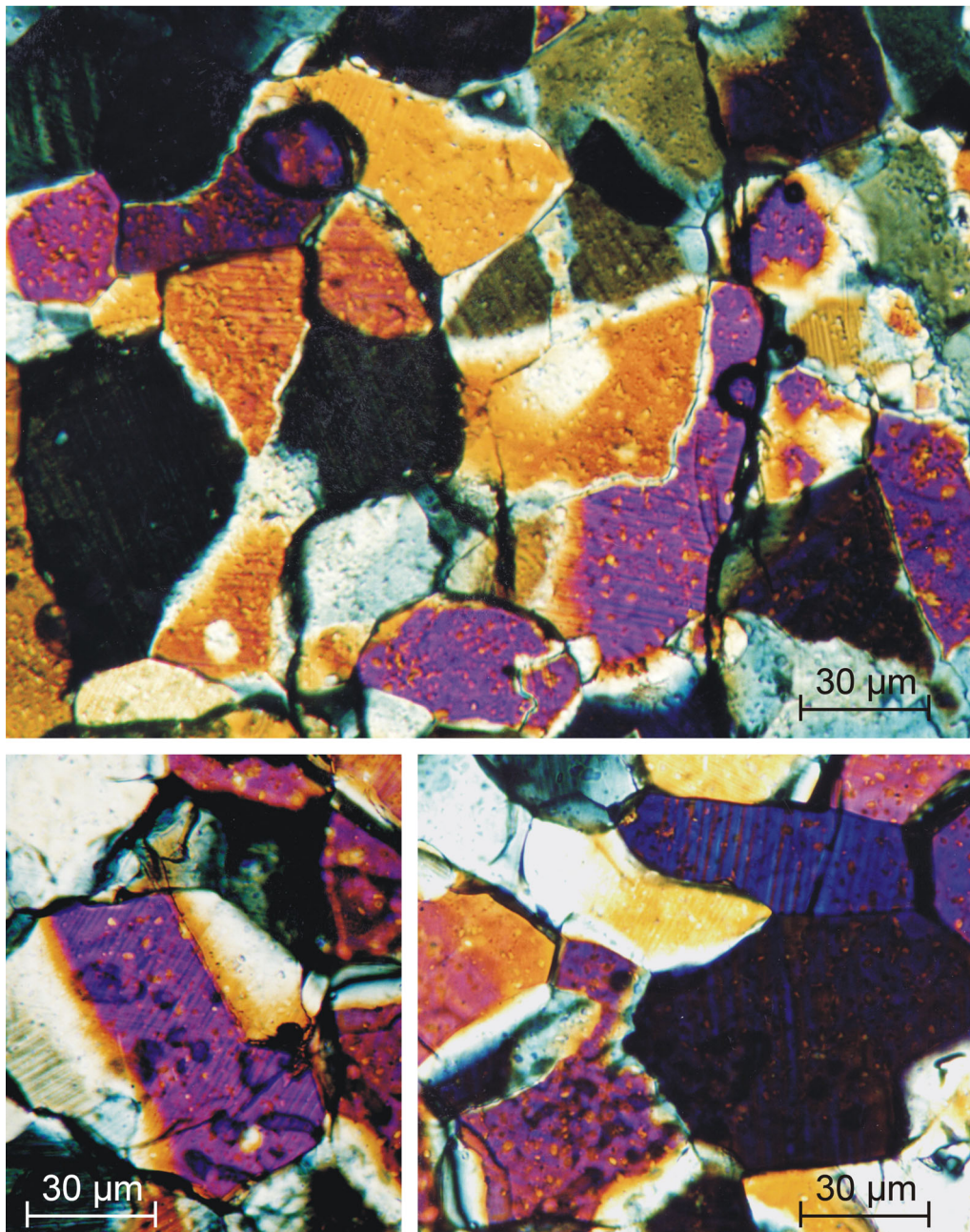


Abb. 5.10 Fotografien eines Dünnschliffs der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskite (H1841) unter dem optischen Mikroskop bei gekreuzten Polarisatoren. Deutlich sind polysynthetische Zwillingslamellen des ferroelastischen Zwillingsgesetzes zu erkennen. Zusätzlich treten Wachstumszwillinge auf. Ein Beispiel eines Durchkreuzungszwillings ist in der *oberen Abbildung (linke untere Bildhälfte)* anhand jeweils der beiden orange-braunen und dunkelgrauen Zwillingskomponenten dargestellt, häufiger jedoch sind Schnittlagen von Wachstumszwillingen mit annähernd parallelen Domänenwänden zu beobachten (*Abbildung unten links*). Feinkörnige Einschlüsse mit niedrigeren Interferenzfarben sind auf Grossular zurückzuführen.

5.1.2.3. Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie und Elektronenbeugung

Pulverdiffraktogramme des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits unterscheiden sich bezüglich ihrer Reflexpositionen deutlich von Diffraktogrammen der in Kapitel 4.1.1.3. und 5.1.1.3. vorgestellten anderen zwei Defektperowskite. Ein Diffraktogramm mit guter Auflösung von selbst schwachen Reflexen ist anhand der relativ reinen Syntheseprodukte von H1841 in Abbildung 5.11 dargestellt. Rietveld- bzw. LeBail-Verfeinerungen ergeben, dass lediglich ca. 0,7% Grossular als Fremdphase vertreten ist, dessen intensivster Reflex mit $< 2\%$ zum gesamten Diffraktogramm beiträgt. Pseudokubische Reflexe (in Abb. 5.11 grau unterlegt) zeigen wiederum hohe Intensitäten, sind allerdings häufig in eine geringere Anzahl von Einzelreflexen aufgespalten. So sind zum Beispiel die pseudokubischen $\{110\}$ - und $\{111\}$ -Reflexe in dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit auf zwei im Gegensatz zu drei verschiedenen Reflexen in dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,4})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit aufgeteilt, was zu entsprechend unterschiedlichen Gesamtintensitäten führt.

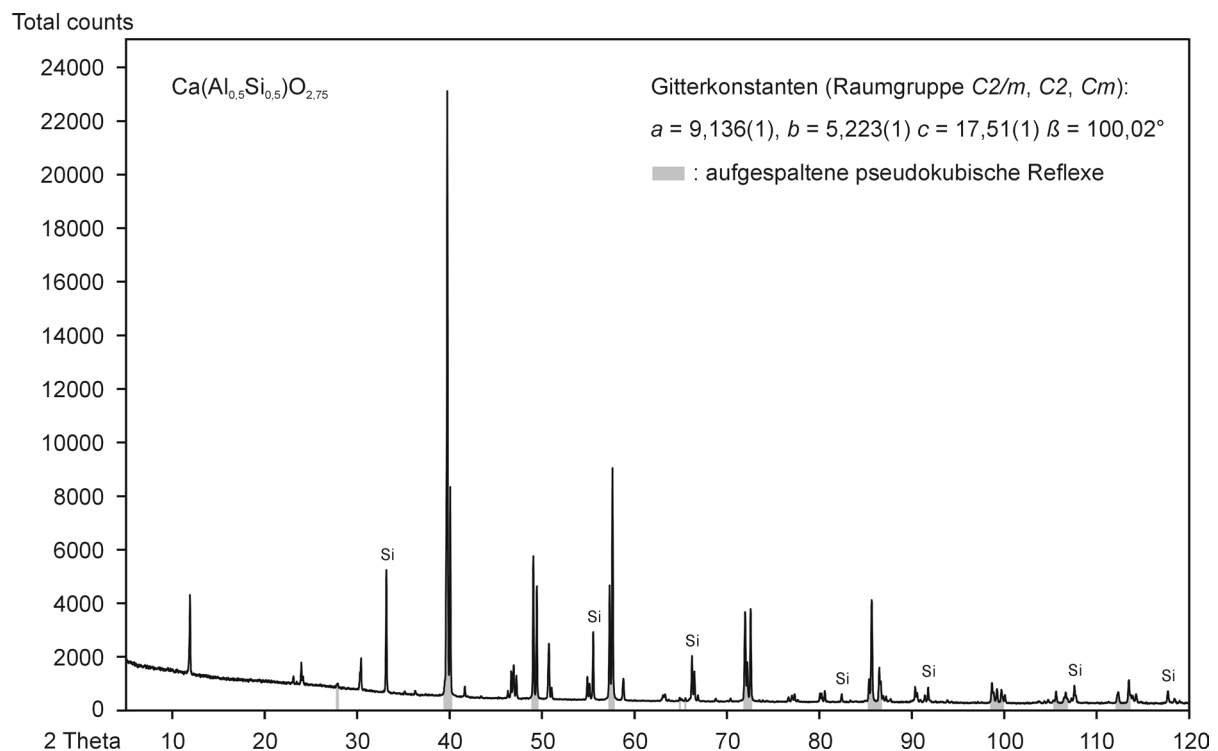


Abb. 5.11 Pulverdiffraktogramm des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits. Grau markierte Reflexgruppen können mit einer pseudokubischen Gitterkonstante von $3,72 \text{ \AA}$ indiziert werden, die tatsächliche Symmetrie ist wieder C -zentriert monoklin, wie Verfeinerungen des LeBail-Algorithmus anhand der angegebenen Gitterkonstanten belegen. Reflexaufsplaltungen der pseudokubischen Reflexgruppen als auch Reflexpositionen der Überstrukturreflexe unterscheiden sich aufgrund der 8-fachen Überstruktur erheblich von jenen der anderen Defektperowskite. Mit *Si* gekennzeichnete Reflexe sind auf einen internen Silizium-Standard zurückzuführen.

Die pseudokubische Gitterkonstante des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits beträgt $a_{\text{pc}} = 3,72 \text{ \AA}$. Weitere Unterschiede sind in den Reflexpositionen der schwächeren Überstrukturreflexe zu beobachten, wovon am deutlichsten der 002-Reflex zu einem kleineren d -Wert von $8,619 \text{ \AA}$ verschoben ist. Dieser d -Wert entspricht, verglichen mit dem aus der pseudokubischen Gitterkonstante berechneten d_{111} -Wert, relativ genau einer 8-fachen Überstruktur entlang der pseudokubisch dreizähligen Achse. Ansonsten ist die Einheitszelle des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits wiederum monoklin C -zentriert. Die entsprechenden Gitterkonstanten (Tab. 5.4) sind mit Hilfe des LeBail-Algorithmus und einem verlässlichem R_p -Wertes von ca. 4% verfeinert worden. Eine Auflistung aller gemessenen Reflexe mit relativen Intensitäten $> 0,5 \text{ \%}$ ist zusammen mit deren monoklinen und pseudokubischen Indizes in Anhang A1.3 aufgeführt.

Tab. 5.4 Auflistung der verfeinerten monoklinen Gitterkonstanten des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits zusammen mit berechneten Gitterkonstanten pseudosymmetrischer Gitteraufstellungen. Gitterkonstanten der pseudo-orthorhombischen Aufstellung sind in einer monoklinen Aufstellung verfeinert worden und belegen, dass das Gitter des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits unter Verwendung dieser extrem großen Zelle metrisch orthorhombisch wäre. Eine aus den monoklinen Gitterkonstanten und der Annahme von 16 Formeleinheiten pro Einheitszelle (Überstruktur und C -Zentrierung) errechneten Dichte beträgt $3,61 \text{ g cm}^{-3}$.

Zellaufstellung	$a [\text{\AA}]$	$b [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	$\alpha [^\circ]$	$\beta [^\circ]$	$\gamma [^\circ]$	$R_p [\%]$
mkl	9,1357 (2)	5,2225 (1)	17,505 (1)	90,00	100,02 (1)	90,00	3,82
pseudo-kub	3,72	3,72	3,72	90,00	90,00	90,00	--
pseudo-rh	17,50	17,50	17,50	17,25	17,25	17,25	--
pseudo-hex	5,249	5,249	51,71	90,00	90,00	120,0	--
pseudo-rth	9,1371 (2)	5,2227 (1)	51,709 (1)	90,00	90,01 (1)	90,00	3,52

Da ungerade $00l$ -Reflexe auch in der Elektronenbeugung keine messbare Intensität aufweisen, ist theoretisch auch eine 4-fache Überstruktur denkbar, allerdings kann diese kleinere Zelle bei weitem nicht alle gemessenen Reflexe erklären. Unabhängig von der abweichenden Überstruktur kann dieses Gitter analog den in Abbildung 4.6 gezeigten pseudosymmetrischen Zellen aufgestellt werden, die entsprechenden Gitterkonstanten sind ebenfalls in Tabelle 5.4 angegeben. Da die kristallographischen Beziehungen zwischen den einzelnen Zellen identisch mit jenen aus Kapitel 4.1.1.3 sind, behalten auch die meisten Transformationsmatrizen ihre Gültigkeit, lediglich bei solchen, die von der pseudokubischen Aufstellung ausgehen, muss die kleinere Überstruktur berücksichtigt werden. Es sind daher alle Transformationsmatrizen für den $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit separat in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die monokline Verzerrung der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Kristalle von der rhomboedrischen Symmetrie beträgt bei konstant gehaltener b -Achse 1,0% entlang der monoklinen a -Achse und ist somit

annähernd doppelt so groß wie jene in dem Ca(Al_{0,4}Si_{0,6})O_{2,8}-Defektperowskit. Da die pseudo-rhomboedrisch dreizählige Achse wiederum senkrecht auf der *a-b*-Ebene steht, wäre auch der Ca(Al_{0,5}Si_{0,5})O_{2,75}-Defektperowskit metrisch orthorhombisch, allerdings weisen die in Kapitel 5.1.2.4. beschriebenen Zwillinge wiederum auf eine rhomboedrische Hochtemperatursymmetrie hin, die nur eine Symmetrierniedrigung in monokline nicht aber in orthorhombische Raumgruppen erlaubt.

Tab. 5.5 Transformationsmatrizen, um die unterschiedlichen pseudosymmetrischen Zellaufstellungen des Ca(Al_{0,5}Si_{0,5})O_{2,75}-Defektperowskits ineinander überführen zu können. Die einzelnen Zellaufstellungen sowie die benötigten Gleichungen sind in Kap. 4.1.1.3. erläutert.

Transformation	P	$Q = P^{-1}$
kubisch \rightarrow monoklin	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 3 \\ \bar{1} & \bar{1} & 3 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \bar{1}/8 & \bar{1}/8 & 3/8 \\ 1/2 & \bar{1}/2 & 0 \\ 1/8 & 1/8 & 1/8 \end{pmatrix}$
kubisch \rightarrow hexagonal	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 8 \\ \bar{1} & 0 & 8 \\ 1 & \bar{1} & 8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/3 & \bar{2}/3 & 1/3 \\ 2/3 & \bar{1}/3 & \bar{1}/3 \\ 1/24 & 1/24 & 1/24 \end{pmatrix}$
hexagonal \rightarrow monoklin	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \bar{1}/3 \\ \bar{1} & 1 & 1/3 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$
hexagonal \rightarrow orthorhombisch	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \bar{1}/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
hexagonal \rightarrow rhomboedrisch	$\begin{pmatrix} 2/3 & \bar{1}/3 & \bar{1}/3 \\ 1/3 & 1/3 & \bar{2}/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 1 \end{pmatrix}$

Indizierte Elektronenbeugungsaufnahmen des Ca(Al_{0,5}Si_{0,5})O_{2,75}-Defektperowskits entlang der zwei wesentlichsten Hauptzonenachsen [010] und [100] sind in Abbildung 5.12 dargestellt und bestätigen die angegebenen Gitterkonstanten. Pseudokubische Reflexe besitzen in der Elektronenbeugung eine kaum erhöhte Intensität. Dagegen deutlich zu erkennen ist die vollständig geordnete Überstruktur entlang der pseudokubisch dreizähligen Achse, da die Reflexe scharf sind und keinerlei „streaks“ aufweisen. Ungerade *00l*-Reflexe erscheinen

dagegen grundsätzlich ausgelöscht, was möglicherweise auf eine zonale Auslöschungsregel hinweist und folglich neben $C2/m$, $C2$ und Cm , auch die Raumgruppen $C2/c$ und Cc als mögliche Raumgruppen in Betracht gezogen werden müssen. Verglichen mit dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit reagiert der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit nochmals empfindlicher gegenüber dem Elektronenstrahl, so dass TEM-Hochauflösungsabbildungen ebenfalls nicht möglich sind.

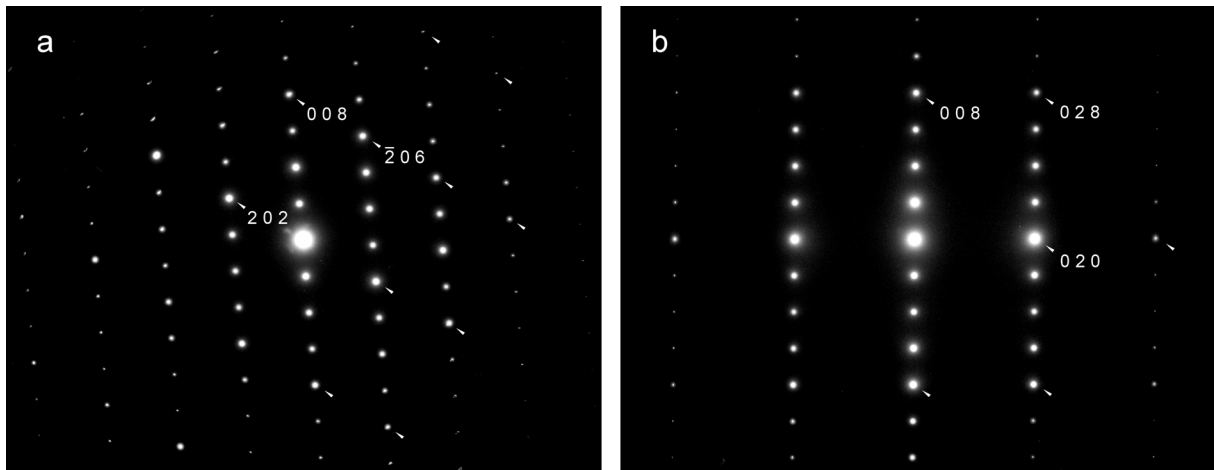


Abb. 5.12 Elektronenbeugungsbilder des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskites entlang der beiden wesentlichsten Hauptzonenachsen **a** $[010]$ und **b** $[100]$. Pseudokubische Reflexe des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskites zeigen keine deutlich höhere Intensität, einige Beispielreflexe sind mit einem *Pfeil* gekennzeichnet. Ihre angegebenen *Indizes* beziehen sich auf das monokline Gitter. Die Ausbildung einer vollständig geordneten 8-fachen Überstruktur ist an fehlenden „streaks“ zu erkennen, hkl -Reflexe mit ungeradem l erscheinen stets ausgelöscht.

5.1.2.4. Mikrostruktur

a. Ferroelastische Transformationszwillinge

Analog zu den Kristallen der beiden anderen Defektperowskite mit 10-facher Überstruktur ist auch die Mikrostruktur der synthetisierten $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Kristalle arm an Versetzungen. Dagegen treten wieder häufig polysynthetische Zwillinge in der Größenordnung von $0,2 - 1 \mu\text{m}$ mit unebenen Domänenwänden auf, deren teilweise nadelförmigen Domänenenden und das Fehlen von Versetzungen innerhalb der Domänenwände auf ihren ferroelastischen Ursprung hinweisen (Abb. 5.13). Vereinzelt sind in den Versuchsprodukten von H1841 auch gabelförmig gesplante Domänenenden mit zwei Spitzen beobachtet worden, häufig sind diese

allerdings tief gespalten, so dass die Wirtslamelle zwischen zwei Zwillingslamellen mit nadelförmigen Spitzen auf der einen Seite, ihrerseits wieder mit einer nadelförmigen Spitze auf der anderen Seite in den Zwillingslamellen endet (z.B.: Abb. 5.14).

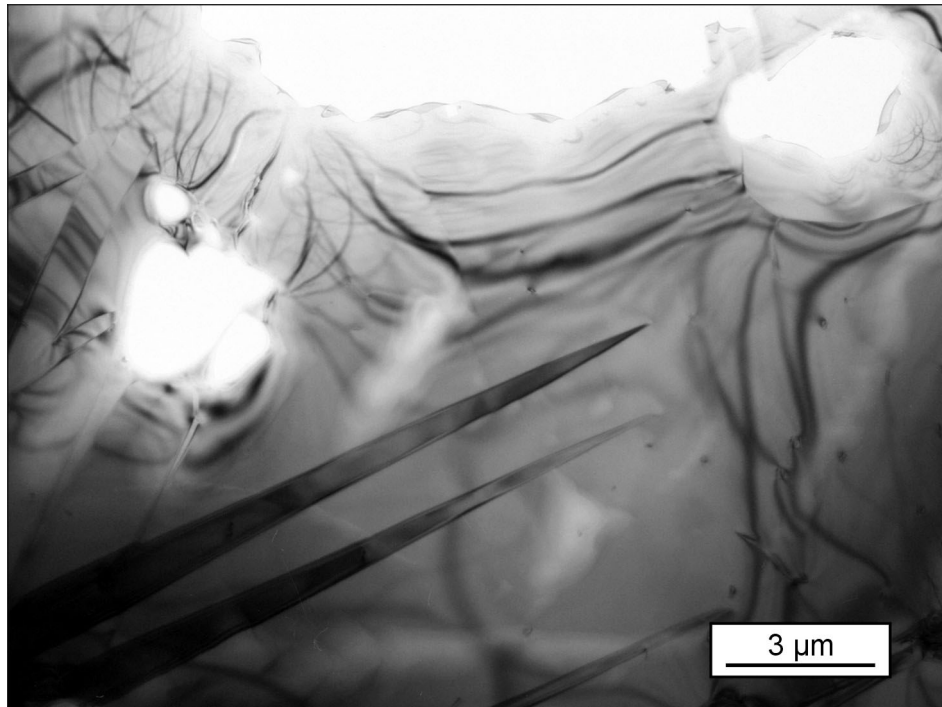


Abb. 5.13 Ferroelastische Zwillingslamellen des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits (H1841) mit charakteristischen nadelförmigen Domänenenden. Helle Löcher von ca. 3 μm Durchmesser stammen von ehemaligen Grossular-Einschlüssen, welche nahezu vollständig herausgedünnt worden sind.

Elektronenbeugungsaufnahmen auf der Zwillingswand belegen, dass dieses Zwillingsgesetz wiederum mit einer dreizähligen Rotation um die monokline c^* -Achse, welche der pseudokubischen $[111]$ -Achse entspricht, erklärt werden kann. Dieses Zwillingsgesetz ist folglich den in Kapitel 4.1.1.4. und 5.1.1.4. beschriebenen ferroelastischen Zwillingsgesetzen sehr ähnlich. Für eine graphische Veranschaulichung der auftretenden Reflexe und ihrer Indizierung kann daher prinzipiell wieder Abbildung 4.8 herangezogen werden, unter Berücksichtigung der Auslöschung von manchen Überstrukturreflexen und der geringeren Gitterverzerrung, welche nur zu einer zweidrittel so starken Reflexaufspaltung führt. Die mathematische Beschreibung erfolgt analog Kapitel 4.1.1.4. anhand der selben Matrizen (s. Tab. 5.6), da dieses Zwillingsgesetz unabhängig von der gebildeten Überstruktur ist. Aufgrund ihres identischen Ursprungs deuten auch diese ferroelastischen Zwillinge auf eine rhomboedrische Symmetrie der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Kristalle bei Synthesebedingungen hin.

b. Wachstumszwillinge

Wie bereits im optischen Mikroskop an Durchkreuzungszwillingen in den Versuchsprodukten von H1841 beobachtet, tritt zusätzlich ein Wachstumszwillingsgesetz auf. Eine Untersuchung der kristallographischen Orientierungsbeziehung zwischen Wirt und Zwillingen belegt, dass solche Zwillinge eine unterschiedliche Orientierung der Überstruktur besitzen, welche aber immer entlang einer der vier theoretisch möglichen pseudokubisch dreizähligen Achsen ausgebildet ist. Folglich ist dieses Zwillingsgesetz mit dem Wachstumszwillingsgesetz der Defektperowskite mit 10-facher Überstruktur eng verwandt und vermutlich in der Entwicklung der Defektstruktur entlang der sehr ähnlichen pseudokubischen $\{111\}$ -Flächen der Perowskitstruktur begründet. Bei einer Synthesetemperatur von 1200°C ist dieses Zwillingsgesetz zwar ebenfalls noch vorhanden, tritt aber nur noch sehr vereinzelt auf. Mathematisch kann das Zwillingsgesetz wieder mit Hilfe einer invers vierzähligen Rotation beschrieben werden, aufgrund der 8-fachen Überstruktur ergeben sich allerdings abweichende Matrizen, welche in Tabelle 5.6 zusammengefasst sind. Prinzipiell werden im reziproken Raum die Reflexe an ähnlichen Positionen zu erwarten sein, wie den in Abbildung 4.10 dargestellten. Wegen der abweichenden Überstruktur werden aber nur drei Überstrukturreflexe zwischen den pseudokubischen Reflexen liegen, die entsprechenden Indizes der Zwillinge können mit Hilfe der in Tabelle 5.6 gegebenen Matrizen errechnet werden.

Tab. 5.6 Beschreibung der beiden Zwillingsgesetze des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits in Matrizenform.

Zwillingsgesetz	W	W^{-1}
Transformationszwillinge	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
Wachstumszwillinge	$\begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \\ 1 & 0 & 3 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \\ 1 & 0 & 3 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{pmatrix}$

Ein Beispiel dieses Zwillingsgesetzes ist an einem komplexen Zwilling in Abbildung 5.14 anhand eines TEM-Hellfeldbildes und dazugehörigen Elektronenbeugungsbildern bei verschiedenen Orientierungen dargestellt. Die beiden Zwillingdomänen des Wachstumszwillingsgesetzes (in Abb. 5.14: A und B genannt) lassen sich leicht an den unterschiedlichen Orientierungen der jeweiligen ferroelastischen Zwillingdomänen erkennen.

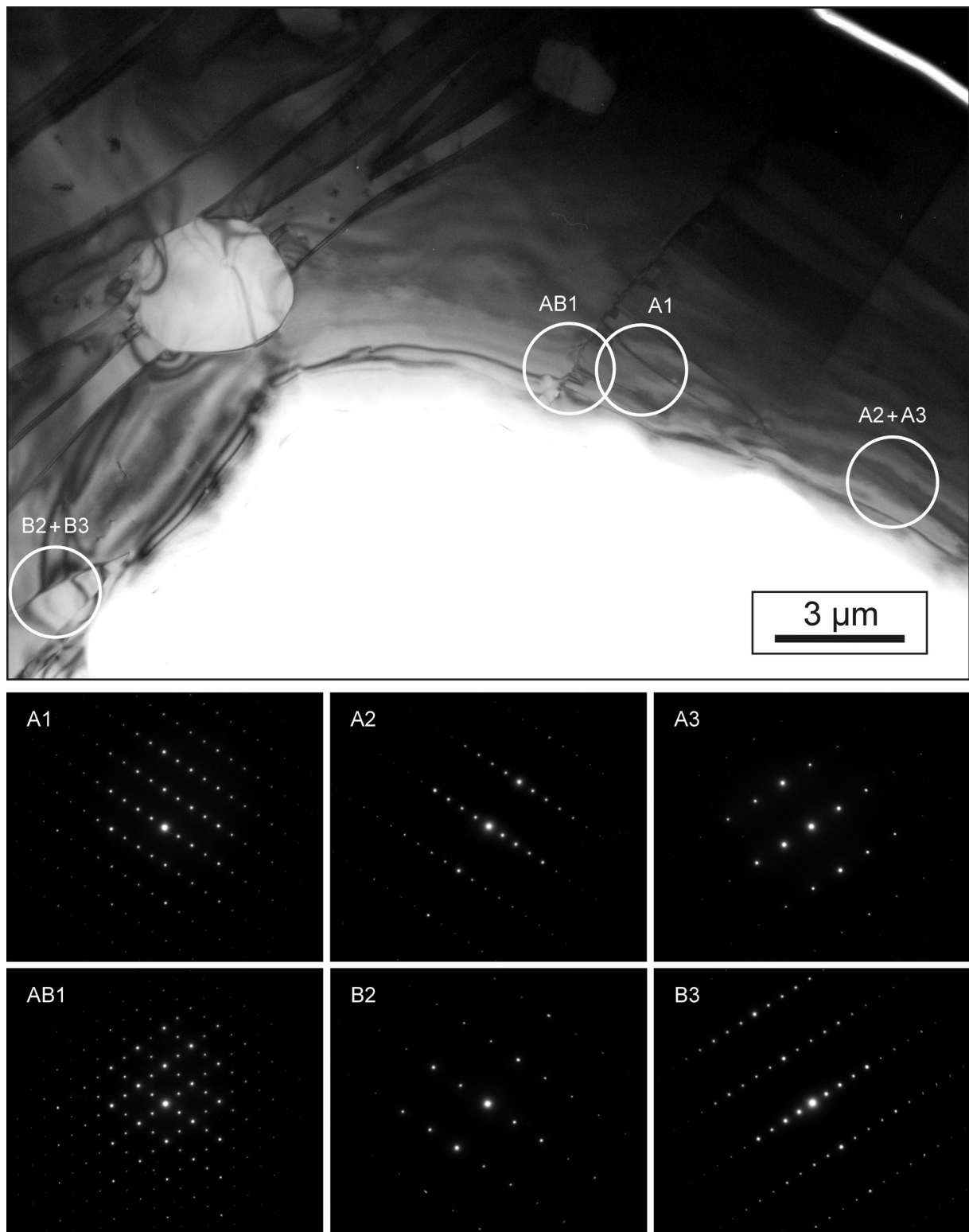


Abb. 5.14 Komplexes Zwillingsystem des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskites (H1841). Zwillingsdomänen des Wachstumsgesetzes sind mit *A* und *B* bezeichnet und in der TEM-Hellfeldabbildung (*oben*) leicht an der unterschiedlichen Orientierung ihrer ferroelastischen Zwillingsdomänen zu erkennen. Bei den *helleren rundlichen Körnern* handelt es sich um Grossular-Einschlüsse. Ausgewählte SAED-Beugungsbilder (*unten*) beziehen sich auf die gleichlautenden *eingekreisten Stellen* in der Hellfeldabbildung, die jeweiligen Zahlen stehen für die unterschiedlichen Kristallorientierungen (s. Erläuterungen im Text). Die einzelnen Beugungsbilder sind entlang folgender Hauptzonenachsen orientiert: *A1* $[0\bar{1}0]$; *AB1* $\pm [010]$; *A2* $[1\bar{3}0]$; *B2* $[161]$; *A3* $[\bar{1}\bar{6}\bar{1}]$ und *B3* $[\bar{1}30]$.

Dieses Zwillingsystem ist so günstig orientiert, dass die c^* -Achsen beider Zwillingsdomänen bei selber Kristallorientierung gleichzeitig in Beugungsbedingung gebracht werden können und zusätzlich um beide dieser Achsen jeweils bis zur nächsten Hauptzonenachse gekippt werden kann. Das Elektronenbeugungsbild 5.14 A1 gibt die [010]-Hauptzonenachse (bzw. eine rhomboedrisch symmetrieäquivalente Richtung) der Domäne A wieder. Analog der anderen Defektperowskite ist auch hier wieder die c^* -Achse parallel der Zwillingswände orientiert. Das entsprechende Beugungsbild der Domäne B sieht bei identischer Kristallorientierung ähnlich aus, nur dass die c^* -Achse um ca. 110° im Uhrzeigersinn verdreht ist. Elektronenbeugungsbilder auf der Domänenwand (Abb. 5.14 AB1) zeigen folglich eine Überlagerung beider Richtungen, ein Muster welches analog bei der 10-fachen Überstruktur in Abbildung 4.10 anhand des schwarzen und violetten Systems aufgezeigt ist. Eine zusätzliche Reflexaufspaltung aufgrund der ferroelastischen Zwillinge ist geringfügig in Domäne A zu erkennen, nicht dagegen in Domäne B, da entlang dieser Orientierung beide ferroelastischen Domänen die gleichen d -Werte besitzen und die Zwillinge folglich auch im Hellfeldbild schlecht zu erkennen sind (s. Kap. 4.1.1.4.). Wird der Kristall nun um ca. 30° um die c^* -Achse von Domäne A gekippt, so ist Domäne A entlang einer rhomboedrisch symmetrieäquivalenten Richtung der [100]-Hauptzonenachse orientiert (Abb. 5.14 A2), die c^* -Achse der Domäne B ist dagegen aus der Beugungsebene gekippt und folglich sind im Beugungsbild nur pseudokubische Reflexe und jeweils ein Zwischenreflex zu beobachten (Abb. 5.14 B2). Bei dieser Orientierung sind die Reflexe beider Domänen A und B aufgrund des zusätzlich vorhandenen ferroelastischen Zwillingsgesetzes etwas aufgespalten, und die entsprechenden ferroelastischen Zwillingslamellen sind in beiden Domänen deutlich sichtbar (Abb. 5.14 Hellfeld). Wird dagegen ausgehend von der Orientierung AB1 um die c^* -Achse von Domäne B um ca. 30° gekippt, so zeigt Domäne B eine rhomboedrisch symmetrieäquivalente Richtung der [100]-Hauptzonenachse (Abb. 5.14 B3), und auf Domäne A sind lediglich pseudokubische Reflexe mit einem Zwischenreflex zu erkennen (Abb. 5.14 A3). Entlang dieser Orientierung sind im Hellfeldbild ausschließlich die ferroelastischen Zwillinge in Domäne B zu erkennen, da jetzt jene aus Domäne A gleiche d -Werte besitzen.

5.1.2.5. Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der Silizium- und Aluminium-Koordination in dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit sind wiederum Elektronen-Energieverlust-Spektren der Silizium und Aluminium K -Kante aufgenommen worden. Das EEL-Spektrum des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits ist in Abbildung 5.15 zusammen mit den beiden Referenzspektren von

Stishovit und Quarz dargestellt. Verglichen mit der Silizium *K*-Kante der beiden anderen Defektperowskite zeigt es wieder einen doppelten Kantenansatz bestehend aus zwei Linien bei ca. 1846,0 eV und 1849,5 eV, die etwas breiter als jene der Referenzspektren sind. Allerdings unterscheidet sich das Spektrum des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskites signifikant im Intensitätsverhältnis beider Linien. Verglichen mit den beiden anderen Defektperowskiten (Abb. 4.13 und 5.7) besitzt erstere bei ca. 1846,0 eV in dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit eine deutlich höhere Intensität. Das Auftreten des doppelten Kantenansatzes kann wieder mit der Koexistenz von vierfach, sechsfach und eventuell auch fünffach koordiniertem Silizium in der Struktur des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskites gedeutet werden. Die geringere Intensität der zweiten Linie bei 1849,5 eV weist dagegen darauf hin, dass verglichen mit der 10-fachen Überstruktur, in der 8-fachen Überstruktur des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskites geringere Gehalte von oktaedrisch koordiniertem Silizium vorhanden sind.

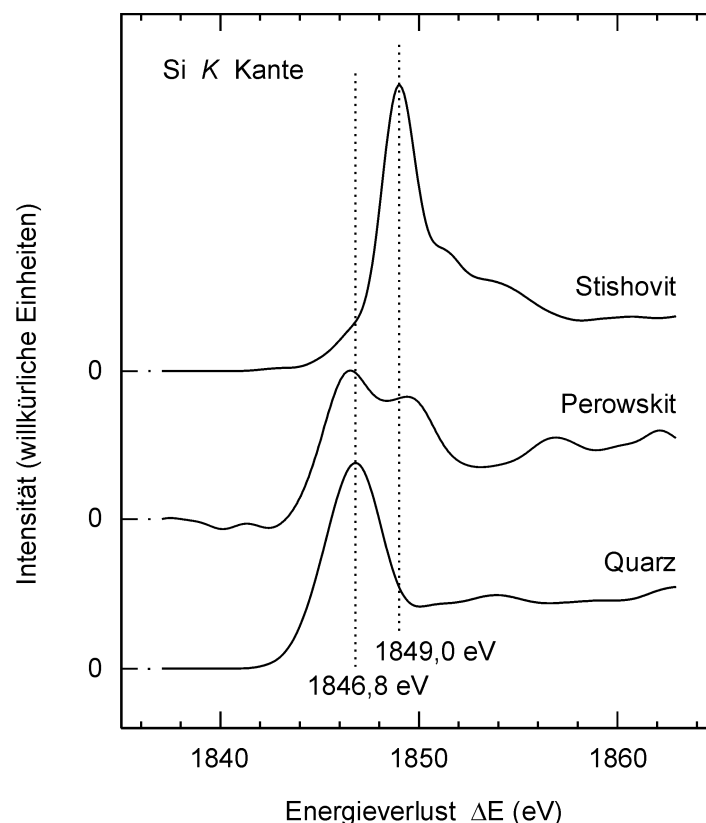


Abb. 5.15 EEL-Spektrum der Si *K*-Kante des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskites zusammen mit Referenzspektren von Stishovit und Quarz. Der doppelte Kantenansatz des Defektperowskites kann mit der Koexistenz von vierfach und sechsfach koordiniertem Silizium interpretiert werden, wobei aufgrund der Linienüberlappung auch Anteile von fünffach koordiniertem Silizium nicht auszuschließen sind.

Die Aluminium *K*-Kante des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits ist zusammen mit einem Referenzspektrum von Korund in Abbildung 5.16 dargestellt. Sie ist dem Spektrum des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits relativ ähnlich und besteht wieder aus einer Linie bei ca. 1568,7 eV und einer untergeordneten Linie bei ca. 1566,3 eV. Verglichen mit dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit erscheint letztere jedoch etwas schwächer ausgeprägt zu sein. Das Spektrum des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit kann folglich analog zu jenem des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits (Kap. 5.1.1.5) mit der Existenz von überwiegend oktaedrisch koordiniertem Aluminium interpretiert werden. Untergeordnet sind möglicherweise auch wieder Anteile von fünffach koordiniertem Aluminium vorhanden, aufgrund der etwas geringeren Intensität der Linie bei ca. 1566,3 eV sind diese Plätze jedoch vermutlich stärker mit Silizium anstatt von Aluminium besetzt. Allerdings kann auch die Existenz von vierfach koordiniertem Aluminium als Ursache für die Vorkantenlinie bei ca. 1566,3 eV nicht ausgeschlossen werden.

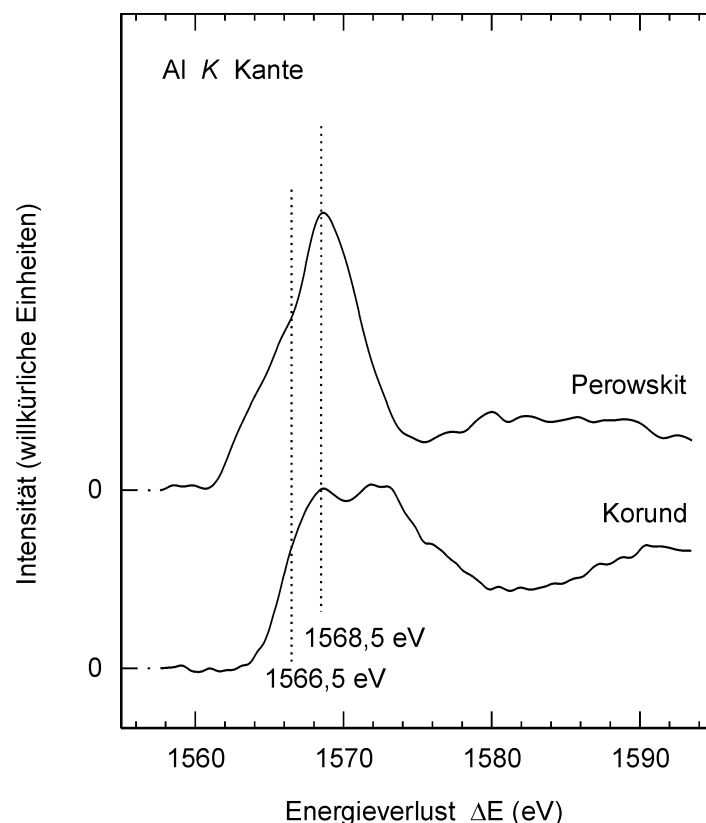


Abb. 5.16 EEL-Spektrum der Al *K*-Kante des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits zusammen mit einem Referenzspektrum von Korund. Das Spektrum zeigt, dass Aluminium in dem Defektperowskit überwiegend oktaedrisch koordiniert ist, untergeordnet sind vermutlich aber auch Anteile von fünffach oder eventuell vierfach koordiniertem Aluminium vorhanden.

5.1.3. Domänenreiche Sauerstoffdefekt-Perowskite

5.1.3.1. Synthese

Bei den sogenannten domänenreichen Defektperowskiten handelt es sich um eine heterogene Gruppe von Defektperowskiten, welche als gemeinsames Kennzeichen eine domänenreiche Mikrostruktur bezüglich der Orientierung ihrer Defektlagen aufweisen. Teilweise ist zusätzlich eine unvollständige Ordnung von Defektlagen zu beobachten. Mit Korngrößen in der Größenordnung von $0,1 - 1 \mu\text{m}$ sind diese Defektperowskite grundsätzlich extrem feinkörnig. Ihr Auftreten ist dagegen unabhängig von der vorgegebenen Ausgangszusammensetzung und die gebildeten Reaktionsprodukte sind grundsätzlich weitgehend einphasig. Da auch diese domänenreichen Defektperowskite ebenso wie die anderen aluminiumhaltigen Defektperowskite abgeschreckt werden können, gibt es keinerlei Hinweise, dass diese Mikrostruktur mit Instabilitäten während des Abschreckens oder Dekomprimieren erklärt werden könnte. Der Ansatz, es handle sich dabei um eine unvollkommen auskristallisierte Schmelze, erscheint ebenso als unwahrscheinlich, da die geordneten Defektperowskite auf teilweise identischer Zusammensetzungen bei deutlich höheren Temperaturen synthetisiert werden können, ohne Anzeichen einer Schmelzbildung aufzuweisen.

In dieser Studie treten domänenreiche Defektperowskite auf allen untersuchten Ausgangszusammensetzungen auf, sofern nicht einer der geordneten Defektperowskite oder eine stabile Tiefdruckphasenassoziation gebildet wird. Auf der Ausgangszusammensetzung von $x = 0,33$ zeigen alle durchgeführten Syntheseveruche zwischen 14 und 25 GPa bei 1800°C solche domänenreichen Defektperowskite mit schwachen Hinweisen auf eine 10-fache Überstruktur. Die 10-fache Überstruktur tritt dagegen deutlich ausgeprägt in Versuchsprodukten mit der Ausgangszusammensetzung von $x = 0,4$ bei Drücken von ≥ 20 GPa anstelle des geordneten $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits auf, sowie in einem Syntheseveruch mit $x = 0,45$ Ausgangszusammensetzung bei P - T -Bedingungen, bei denen sowohl der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit mit 10-facher Überstruktur als auch der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit mit 8-facher Überstruktur stabil wären. Auf der Zusammensetzung von $x = 0,5$ erscheinen domänenreiche Defektperowskite bei Drücken oberhalb der Synthesebedingungen des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits mit 8-facher Überstruktur. Während diese bei 14 GPa noch ausschließlich 8-fache Überstrukturen besitzen, ist bereits bei 16 GPa eine Mischung aus 8-facher und 10-facher Überstruktur zu beobachten, wobei der charakteristische 002-Reflex der 10-fachen Überstruktur schärfer ausgeprägt ist. Dies weist somit auf einen druckabhängigen Wechsel zu einer 10-fachen Überstruktur bei höheren Drücken hin, analog den

geordneten Defektperowskiten, bei welchen ebenfalls das Stabilitätsfeld der 10-fachen Überstruktur verglichen mit jenem der 8-fachen Überstruktur zu deutlich höheren Drücken verschoben ist. Der Übergang von geordneten Strukturen zu den domänenreichen Strukturen verläuft dabei kontinuierlich über einen Druckbereich von einigen GPa. Auf der aluminium-reicheren Zusammensetzung von $x = 0,67$ treten domänenreiche Strukturen bereits bei niedrigen Synthesedrücken von ≥ 4 GPa auf. Diese unterscheiden sich wesentlich von den vorherig genannten, da ihre Domänen auf der einen Seite im Mittel etwas größer sind, auf der anderen Seite zeigen diese aber fehlgeordnete Überstrukturen, von welchen durchschnittlich die 8-fachen Überstruktur überwiegt (s. Kap. 5.1.3.3.). Obwohl die domänenreichen Defektperowskite untereinander viele Gemeinsamkeiten aufweisen, können diese Phasen aufgrund der Unterschiede in der Überstruktur und ihrer Fehlordnung sowie dem Auftreten bei sehr verschiedenen P - T -Bedingungen nicht allgemein einer Phase mit entsprechender chemischer Variabilität zugeordnet werden.

5.1.3.2. Optische Eigenschaften

Domänenreiche Defektperowskite, die aus einem Glas synthetisiert worden sind, lassen sich im optischen Mikroskop leicht an einem charakteristischen Muster erkennen, welches an eine sehr grobe domänenartige Struktur erinnert. Diese hat jedoch nichts mit der namengebenden Eigenschaft der domänenreichen Mikrostruktur dieser Kristalle zu tun, sondern bezieht sich lediglich auf deren Erscheinungsbild im Dünnschliff. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.17 anhand von Dünnschliffphotografien der Versuchsprodukte aus H1806 bei gekreuzten Polarisatoren bzw. mit eingeschobenem $\lambda/4$ -Plättchen dargestellt. Deutlich zu erkennen sind ca. 20 μm breite domänenartige Bereiche, welche eine maximale Interferenzfarbe von einem Weiß der ersten Ordnung aufweisen (entspräche $n_\gamma - n_\alpha \approx 0,007$). Mit eingeschobenem $\lambda/4$ -Plättchen zeigt sich die abwechselnde durchschnittliche Orientierung von Bereichen in Additionsstellung mit solchen in Subtraktionsstellung. Wird der Dünnschliff um die Mikroskopachse gedreht, so wandern diese domänenartigen Grenzen derart, dass z.B. in Abb. 5.17 der blau gefärbte Bereich in der Mitte des linken Bildrandes sich über einen Winkelbereich von bis zu 70° auf Kosten der parallel angrenzenden gelben Bereiche zunehmend verbreitert. Senkrecht dieser Art Domänenwände sind teilweise diffuse dunkle Linien zu erkennen, welche an die Orientierung von ferroelastischen Zwillingen in dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit erinnern.

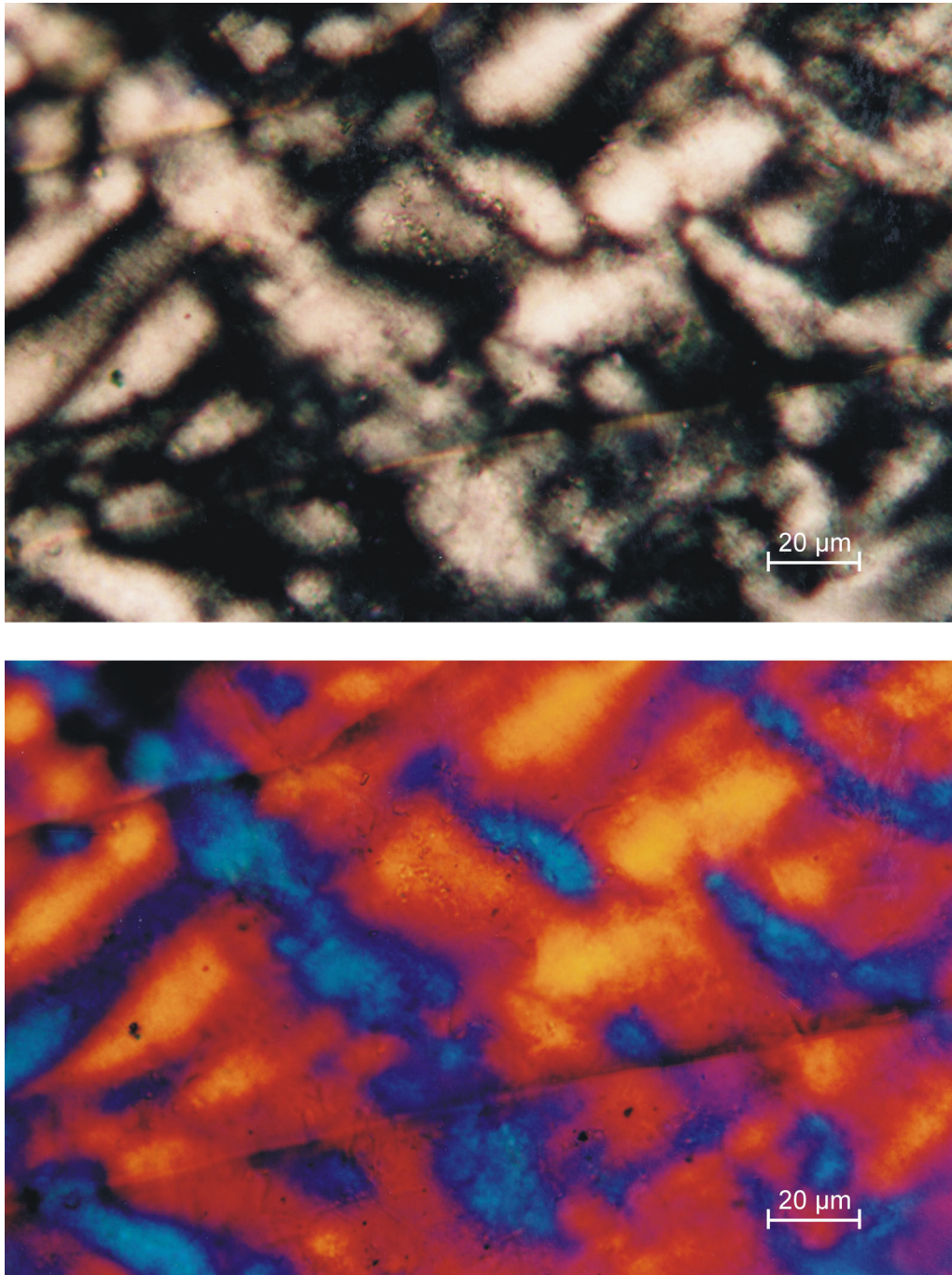


Abb. 5.17 Fotografie eines Dünnschliffs der domänenreichen Defektperowskite (H1806) unter dem optischen Mikroskop bei gekreuzten Polaristoren (*oben*) und zusätzlich eingeschobenem $\lambda/4$ -Plättchen (*unten*). Zu erkennen ist eine grobe domänenartige Struktur mit Bereichen, welche sich abwechselnd in Additions- oder Subtraktionsstellung befinden.

In Wirklichkeit muss es sich bei den domänenartigen Bereichen aber um eine Häufung von feinkörnigen Einzelkristallen mit überwiegender Orientierung in Additions- bzw. Subtraktionsstellung handeln. TEM-Untersuchungen belegen, dass die einzelnen Kristalle

grundsätzlich sehr feinkörnig sind und keine einheitliche Orientierung aufweisen (s. Kap. 5.1.3.3., Abb. 5.19). Domänenreiche Defektperowskite, welche aus einem rekristallisierten Ausgangsmaterial synthetisiert worden sind, zeigen dagegen eine weitgehend statistische Orientierung von vergleichbar feinkörnigen Einzelkristallen, weshalb entsprechende Dünnschliffe bei gekreuzten Polarisatoren weitgehend dunkel bleiben.

5.1.3.3. Charakterisierung mittels Beugungsmethoden und Mikrostruktur

Pulverdiffraktogramme der domänenreichen Defektperowskite mit Zusammensetzungen von $x \leq 0,5$ zeichnen sich im Gegensatz zu solchen mit $x = 0,67$ allgemein durch stark verbreiterte pseudokubische Reflexe aus, welche keine Aufspaltung mehr erkennen lassen. Von den zahlreichen Überstrukturreflexen in den geordneten Defektperowskiten bleiben in den domänenreichen Defektperowskiten lediglich wenige Gruppen übrig, welche zu schwachen, aber extrem breiten Reflexen verschmelzen. Die vorhandene Überstruktur ist dagegen üblicherweise an einem ebenfalls verbreiterten 002-Reflex deutlich zu erkennen. Die Bandbreite der auftretenden Reflexverbreiterungen sowie Hinweise auf ihre Entstehung sind am besten anhand des Übergangs von geordneten zu domänenreichen Strukturen bei zunehmendem Drücken nachzuvollziehen. Abbildung 5.18 zeigt eine Reihe an Diffraktogrammen der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskite, welche bei einem unterschiedlichen Druck von je 2 GPa synthetisiert worden sind. Bei 12 GPa (Abb. 5.18) ist die Struktur noch vollständig geordnet, erkennbar an der Vielzahl von scharfen Überstrukturreflexen (identisch mit Abb. 5.11). Bei einem 2 GPa höheren Druck sind bereits nur noch stark verbreiterte Gruppen an Überstrukturreflexen zu erkennen. Die pseudokubischen Reflexe sind ebenfalls relativ breit, allerdings ist noch eine schwache Aufspaltung einiger pseudokubischer Reflexe (z.B.: 111, 211) zu beobachten. Die nur sehr schwach ausgebildete Schulter bei den nicht mehr aufgespalten erscheinenden pseudokubischen Reflexen (z.B.: 200) dagegen belegt, dass die Aufspaltung dieser Reflexe tatsächlich geringer sein muss (max. 60 % in der Differenz beider d -Werte) und nicht allein mit der erhöhten Halbwertsbreite der Reflexe erklärt werden kann. Bei einem Synthesedruck von 16 GPa sind schließlich keinerlei Aufspaltungen mehr sichtbar und die Halbwertsbreiten der pseudokubischen Reflexe sind nochmals leicht gestiegen. Die Intensitäten etlicher Überstrukturreflexe erscheinen aufgrund der breiteren Reflexe weiter verringert, so dass hier nur noch wenige sehr breite Gruppen an Überstrukturreflexen zu erkennen sind. Zusätzlich deutet der hier schärfer ausgebildete 002-Reflex der 10-fachen Überstruktur im Vergleich zu dem breiteren Reflex der 8-fachen Überstruktur auf einen Wechsel in dem bevorzugten Überstrukturtyp hin. Dieses Diffraktogramm

entspricht dem typischen Erscheinungsbild der domänenreichen Defektperowskite, wie es auch mit ausschließlich 10-facher Überstruktur auf Zusammensetzungen von $x = 0,4$ bei 25 GPa bzw. $x = 0,45$ bei 12 GPa zu beobachten ist.

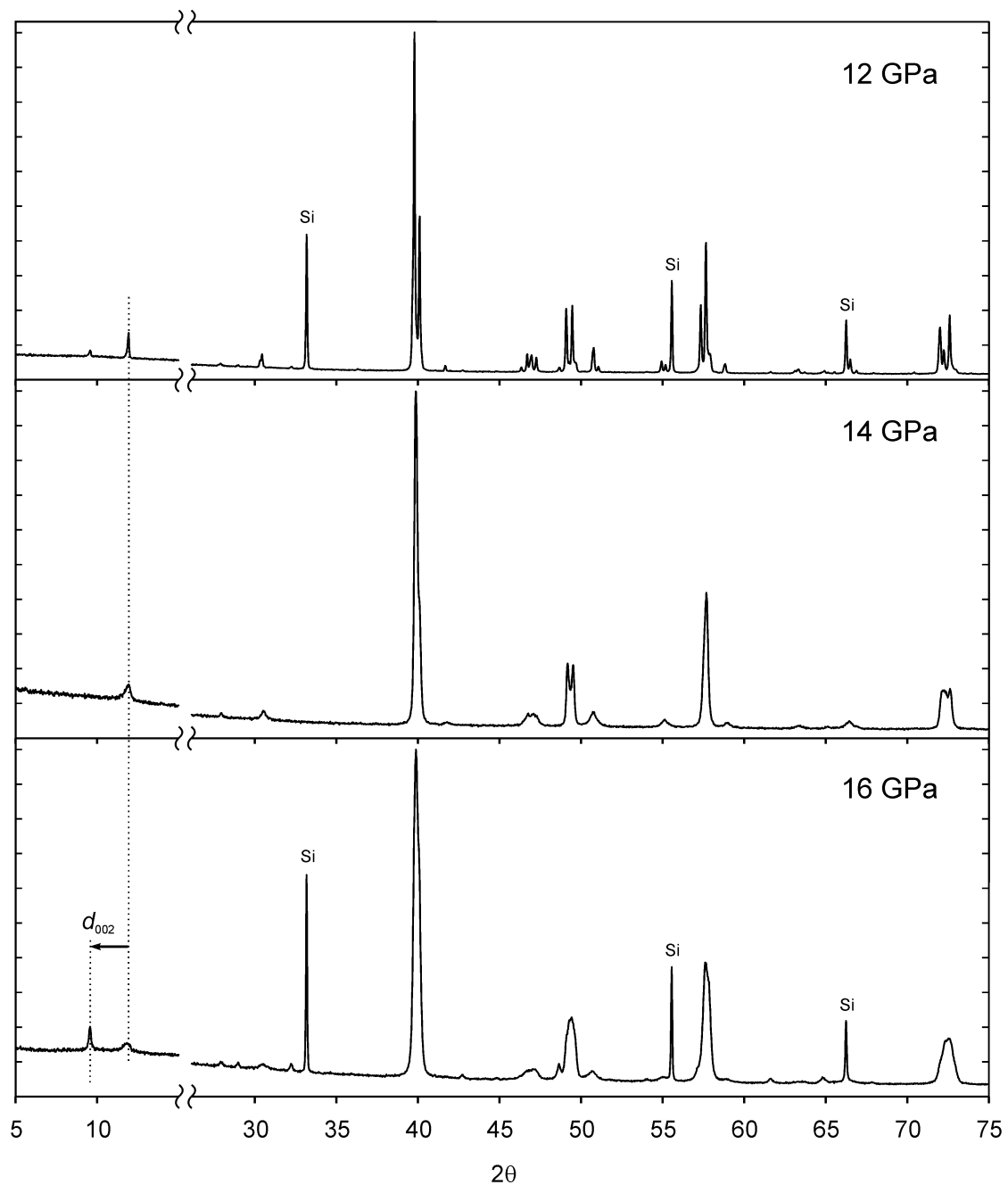


Abb. 5.18 Pulverdiffraktogramme von Defektperowskiten mit $x = 0,5$ Zusammensetzung, synthetisiert bei Drücken im Übergangsbereich von geordneten Strukturen (12 GPa) zu domänenreichen Strukturen (16 GPa). Auffallend ist die zunehmende Reflexverbreiterung, sowie auf dieser Zusammensetzung der Wechsel von einer 8-fachen Überstruktur zu einer 10-fachen Überstruktur bei 16 GPa. Dieser ist am deutlichsten an dem schärfer ausgebildeten 002 -Reflex mit höherem d -Wert zu erkennen. Mit *Si* gekennzeichnete Reflexe sind auf einen internen Silizium-Standard zurückzuführen.

Anders dagegen die Versuchprodukte mit der Ausgangszusammensetzung $x = 0,67$, deren Pulverdiffraktogramme zwar ebenfalls verbreiterte Reflexe aufweisen, verglichen mit dem geordneten $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit aber eine stärkere Aufspaltung und abweichende Intensitätsverhältnisse zeigen, was auf eine stärkere Gitterverzerrung bei dieser Zusammensetzung hindeutet. Außerdem ist eine höhere Anzahl von breiten Überstrukturreflexen zu erkennen und anstelle eines 002-Reflexes treten drei verschiedene Reflexe mit etwas von einer 8-fachen Überstruktur abweichenden d -Werten auf.

Beobachtungen am TEM belegen, dass die Versuchprodukte der domänenreichen Defektperowskite mit Korngrößen zwischen 0,1 und 1 μm (s. Abb. 5.19) grundsätzlich sehr feinkörnig sind. SAED-Beugungsbilder von domänenreichen Defektperowskiten mit Zusammensetzungen von $x \leq 0,5$ sind jenen der geordneten Defektperowskite dagegen häufig relativ ähnlich und zeigen dann analog zu den geordneten Strukturen die Existenz einer vollständig geordneten Überstruktur anhand von fehlenden „streaks“ an. Jedoch sind in diesen SAED-Beugungsbildern selbst bei Verwendung kleiner Feinbereichsblenden grundsätzlich mehrere Orientierungen der gebildeten Überstruktur zu erkennen. Die Orientierungsbeziehung der einzelnen Richtungen erinnert an das Wachstumszwillingsgesetz, jedoch sind hier grundsätzlich beide sich im Winkel von ca. 110° kreuzenden Überstrukturrichtungen und zusätzlich eine auffallend hohe Intensität pseudokubischer Reflexe bzw. des einen Zwischenreflexes zu beobachten (Abb. 5.19). Dies lässt auf die Koexistenz von mindestens drei oder vier Domänen innerhalb des kleinen Bereichs der Feinbereichsblende schließen, welche gleiche Orientierungen wie die Zwillingsdomänen des Wachstumsgesetzes aufweisen. Während entlang der $[010]$ -Hauptzonenachse orientierte Kristalle im Hellfeldbild einheitlich dunkel erscheinen, ist auffällig, dass andere Kristalle im Hellfeldbild einen sehr fein marmorierten Kontrast in der Größenordnung von 10 - 100 nm aufweisen (Abb. 5.19). In Analogie zu den Beobachtungen an den geordneten Defektperowskiten, bei welchen der Orientierungskontrast von Wachstumszwillingen entlang der $[010]$ -Hauptzonenachse ebenfalls minimal, sonst aber relativ deutlich ausgeprägt ist, kann dieser fein marmorierte Kontrast der domänenreichen Defektperowskite zusammen mit den Beobachtungen in den Beugungsbildern als eine sehr feine Domänenstruktur in der Größenordnung von 10 - 100 nm mit unterschiedlich ausgerichteter Orientierung der Überstruktur interpretiert werden.

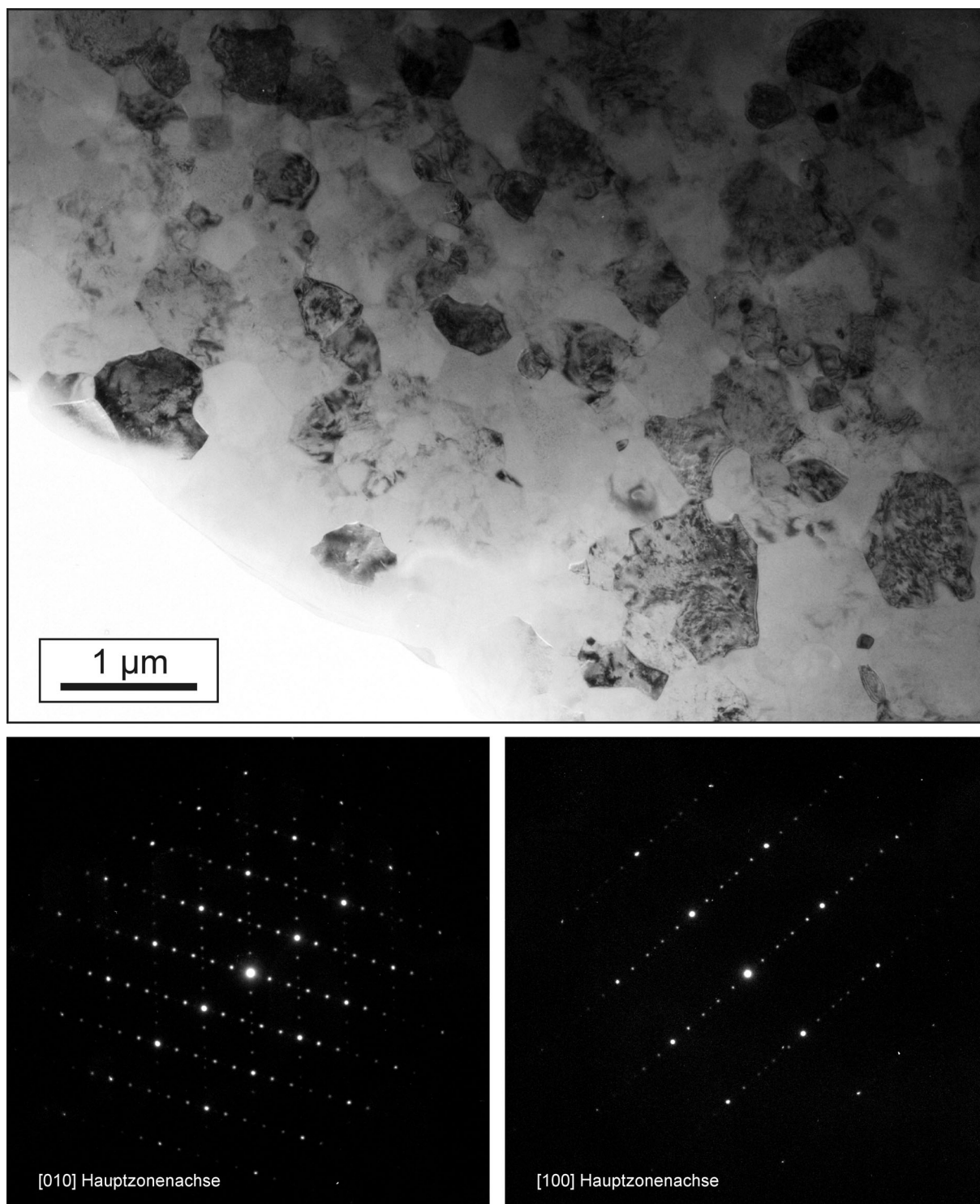


Abb. 5.19 TEM-Hellfeldabbildung (H1806) der typischen Mikrostruktur domänenreicher Defektperowskite (*oben*) und zugehörige SAED-Beugungsbilder (*unten*), entlang der wesentlichsten Hauptzonenachsen [010] und [100]. Trotz Verwendung kleiner Feinbereichsblenden sind in den Beugungsbildern grundsätzlich Beiträge von mehreren unterschiedlich orientierten Domänen vorhanden, zu erkennen sowohl anhand der beiden verschiedenen Überstrukturrichtungen als auch der hohen Intensität pseudokubischer Reflexe und eines Zwischenreflexes.

Die Versuchsprodukte von H1876, bei denen die Pulverdiffraktogramme sowohl auf die Ausbildung einer 8-fachen als auch einer 10-fachen Überstruktur hinweisen, bestehen dagegen überwiegend aus sehr feinkörnigen Kristallen ($0,1 - 0,5 \mu\text{m}$), welche eine vergleichbar domänenreiche Mikrostruktur mit ausschließlich geordneter 8-fachen Überstruktur aufweisen (Abb. 5.20a). Zusätzlich existieren größere Kristalle (ca. $0,5 - 2 \mu\text{m}$) mit 10-facher Überstruktur. Diese zeigen zwar eine wesentlich größere Domänenstruktur, dafür jedoch eine unterschiedlich stark ausgeprägte Fehlordnung der Überstrukturlagen, welche in den Beugungsbildern anhand von unterschiedlich intensiven „streaks“ zu erkennen ist (Abb. 5.20b, c). Vereinzelt kann auch eine Verwachsung von Domänen mit 10-facher und solchen mit 8-facher Überstruktur beobachtet werden.

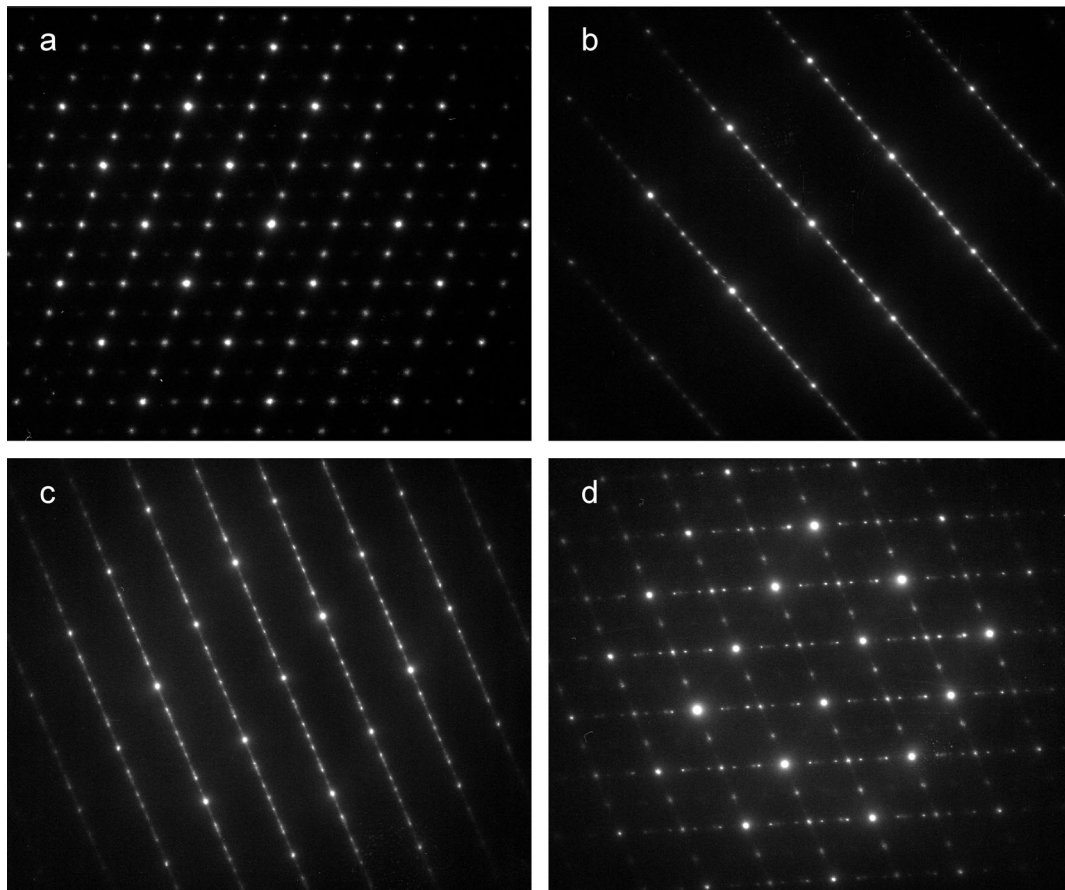


Abb. 5.20 Elektronenbeugungsbilder von domänenreichen Defektperowskiten der Versuchsprodukte von H1876. Während kleinere Kristalle stets eine sehr feine Domänenstruktur mit geordneter 8-facher Überstruktur aufweisen (a, schwache Zwischenreflexe sind auf Mehrfachbeugung zurückzuführen), besitzen größere Kristalle eine größere Domänenstruktur mit unterschiedlich stark ausgeprägter Fehlordnung der 10-fachen Überstruktur, welche in b, c und d anhand von unterschiedlich stark ausgebildeten „streaks“ zu erkennen ist. Selbiger Kristall von c zeigt in einem anderen Bereich d eine Verwachsung von Domänen mit 8-facher und 10-facher Überstruktur. Die Abbildungen a, c und d sind entlang der Hauptzonenachsen $[010]$ und b entlang $[100]$ orientiert.

Ein Beispiel ist in Abbildung 5.20d anhand eines Beugungsbildes gegeben, in welchem neben schwach ausgebildeten „streaks“ entlang der einen Richtung eine 10-fache und entlang der anderen Richtung eine 8-fache zu erkennen ist.

Die Versuchprodukte auf der Ausgangszusammensetzung von $x = 0,67$ sind vergleichbar feinkörnig, besitzen aber häufig eine etwas gröbere Domänenstruktur (50 - 200 nm). In Elektronenbeugungsbildern dieser Versuchsprodukte ist dagegen teilweise eine Vervielfachung von Überstrukturreflexen zu erkennen (Abb.5.21). Ihre unterschiedlich stark ausgeprägten Intensitäten deuten wieder auf eine Fehlordnung in der Anzahl der Überstrukturlagen hin, welche jedoch kommensurabel mit einer 8-fachen Überstruktur ist. Aufgrund ihrer Stöchiometrie besitzen diese Kristalle ebenso wie jene auf der Zusammensetzung von $x = 0,45$ oder jene auf $x = 0,5$ mit 10-facher Überstruktur, mehr Sauerstoffdefekte als innerhalb dem beobachteten Überstrukturtyp geordnet eingebaut werden können. Diese Sauerstoffdefekte bilden daher Defektlagen mit geringerer Periodizität, wodurch es zu der beobachteten Fehlordnung in der Anzahl der Überstrukturlagen kommt, oder es müssten in der Struktur zusätzliche Sauerstoffdefekte vorhanden sein, welche ungeordnet in den Lagen mit Perowskitstruktur oder in den Domänenwänden verteilt wären.

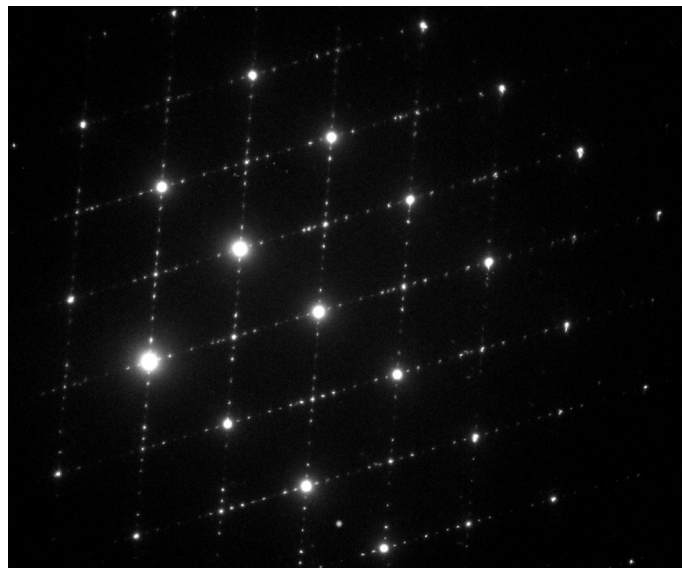


Abb. 5.21 Elektronenbeugungsbild eines domänenreichen Defektperowskites mit der Zusammensetzung $x = 0,67$ (H1926b). Zu erkennen ist eine Verdoppelung bis Vervielfachung der Überstrukturreflexe. Dies weist auf eine Fehlordnung in der Periodizität der Überstrukturlagen hin, welche hier jedoch im Vergleich zu ausgebildeten „streaks“ kommensurabel mit einer 8-fachen Überstruktur ist.

Die als „domänenreiche Defektperowskite“ beschriebenen Strukturen stellen folglich eine extrem feinkörnige Variante von Defektperowskiten dar, deren Kristalle zusätzlich in kleine, bezüglich der Überstruktur unterschiedlich orientierten Domänen unterteilt sind. Im Fall einer sehr feinen Domänengröße zeigen sie typischerweise eine vollständig geordnete Überstruktur analog der geordneten Defektperowskite, dagegen weisen gröbere Domänen häufig eine Fehlordnung in der Anzahl der Überstrukturlagen auf und besitzen eine Stöchiometrie, aus welcher mehr Sauerstoffdefekte resultieren als in dem jeweiligen Überstrukturtyp geordnet eingebaut werden können. Neben dieser teilweise unvollständigen Ordnung der Defektlagen, wird die beobachtete Reflexverbreiterung in den Pulverdiffraktogrammen wesentlich auf die nicht ausreichende Fernordnung innerhalb der nur wenige Einheitszellen umfassenden feinen Domänen zurückzuführen sein. Auch wenn die Orientierung der pseudokubischen Reflexe über alle Domänen weitgehend identisch ist, so ändert sie sich doch geringfügig aufgrund der in unterschiedliche Richtungen weisenden monoklinen Verzerrung von der rhomboedrischen Symmetrie. Dies führt wieder zu einer Reflexverbreiterung, ebenso wie der bei derart feinen Domänengrößen volumenmäßig hohe Anteil an verzerrten Domänenwänden. Diese werden eine Art Mittelung über die unterschiedlichen Domänenausrichtungen bewirken und können folglich die beobachtete Abnahme der pseudokubischen Reflexaufspaltung erklären.

5.2. Vergleichende Stabilitätsbetrachtungen im System CaSiO_3 - $\text{CaAlO}_{2,5}$

In dem System CaSiO_3 - $\text{CaAlO}_{2,5}$ sind zwei verschiedene geordnete Defektperowskite aufgetreten, welche viele Gemeinsamkeiten aufweisen, sich aber auch deutlich hinsichtlich ihrer 10-fachen bzw. 8-fachen Überstruktur oder ihrer P - T -Stabilität unterscheiden (s. Abb. 5.1 und 5.9). Ihre Synthese aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien innerhalb eines definierten P - T -Stabilitätsfeldes sowie ihre scharf eingrenzenden Reaktionskurven zu ihren Tiefdruck-Phasenassoziationen lassen darauf schließen, dass es sich bei diesen Defektperowskiten sowie ihren jeweiligen Tiefdruck-Phasenassoziationen um Gleichgewichtsphasen bzw. -phasenassoziationen handelt. Ihre Überstrukturen unterscheiden sich um je zwei Oktaederlagen, so dass eine Existenz von weiteren verwandten Phasen vorrangig mit 12- oder 6-facher Überstruktur vermutet werden könnte. Experimente auf den entsprechenden Ausgangszusammensetzungen von $x = 1/3$ bei relativ hohen Drücken geben keine Hinweise auf die Existenz einer 12-fachen Überstruktur, falls sich ihr Stabilitätsfeld nicht über nur sehr wenige GPa und einen kleinen Temperaturbereich erstreckt; Experimente auf $x = 2/3$ bei entsprechend niedrigen Drücken zeigen, dass auch eine 6-fache Überstruktur nicht stabil ist.

Anstelle dessen erscheinen domänenreiche Defektperowskite, wie auch oberhalb der Synthesebedingungen der geordneten Defektperowskite oder auf der dazwischenliegenden Zusammensetzung von $x = 0,45$. Der Wechsel von domänenreichen mit geordneten Strukturen bei ähnlichen P - T -Bedingungen (z.B.: 12 GPa, 1600°C) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist mit der Annahme eines erreichten thermodynamischen Gleichgewichts nicht zu erklären. Hiernach wäre z.B. zwischen den beiden geordneten Defektperowskiten ein Zweiphasenfeld zu vermuten. Auch ist das Auftreten einer Phase, wie einem domänenreichen Defektperowskit mit 10-facher Überstruktur, sowohl auf der aluminiumärmeren als auch auf der aluminiumreicheren Seite einer anderen Phase, wie dem geordneten $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit, unwahrscheinlich. Die Untersuchungen an den domänenreichen Defektperowskiten haben außerdem gezeigt, dass der kontinuierlich verlaufende Übergang von geordneten zu domänenreichen Phasen mit steigendem Druck nicht in der Bildung einer neuen Struktur oder einer Symmetrieänderung begründet ist, sondern nur in der Ausbildung sehr kleiner unterschiedlich orientierter Domänen mit gleicher Struktur. Es muss daher angenommen werden, dass es sich bei den domänenreichen Defektperowskiten allgemein um eine metastabile Bildung handelt.

Während für die geordneten Defektperowskite bereits ein geordnetes Wachstum der jeweiligen Überstruktur anzunehmen ist, lässt sich die Bildung der domänenreichen

Mikrostruktur der metastabilen Defektperowskite mit einem relativ raschen Wachstum eines metastabilen und vollständig ungeordneten Defektperowskites mit entsprechender Ausgangszusammensetzung erklären. Während der langen Synthesezeit von einigen Stunden ordnen sich die Sauerstoffdefekte dann langsam zu Defektlagen entlang aller vier theoretisch möglicher pseudokubischen [111]-Richtungen, bis eine so gebildete Domäne an eine andere Domäne mit einer unterschiedlichen Orientierung ihrer Defektlagen stößt und eine weitere Ausdehnung folglich erschwert. Ergibt sich aufgrund der Ausgangszusammensetzung ein höherer Anteil an Sauerstoffdefekten als geordnet in dem jeweils bevorzugten Überstrukturtyp eingebaut werden kann, kommt es zur Fehlordnung in der Überstruktur, was anscheinend gleichzeitig aufgrund einer gehemmten Keimbildung größere Domänen bedingt.

Da diese domänenreichen Defektperowskite somit ein metastabiles Reaktionsprodukt darstellen werden, kann folglich auch nicht ausgeschlossen werden, dass sich das wahre Stabilitätsfeld der geordneten Defektperowskite zu etwas höheren Drücken erstreckt. Allerdings lässt der Übergang von einer 8-fachen zu einer 10-fachen Überstruktur in den domänenreichen Defektperowskiten bei 16 GPa vermuten, dass bei diesem Druck auch die 8-fache Überstruktur der geordneten Phase nicht mehr stabil ist. Im Vergleich zu dem eisenhaltigen System, ist daher in dem aluminiumhaltigen System auch eine Konstruktion von Gleichgewichts-Phasenassoziationen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur nicht möglich, da anstelle dieser Gleichgewichts-Phasenassoziationen grundsätzlich die metastabilen domänenreichen Defektperowskite auftreten.

6. Diskussion

6.1. Strukturelle Eigenschaften und Strukturmodelle

6.1.1. Grundlegende strukturelle Betrachtungen der Ca-Si-Defektperowskite

Auch wenn eine Strukturaufklärung der verschiedenen Sauerstoffdefektperowskite sowohl mit Einkristallmethoden als auch mit Pulvermethoden aufgrund deren unzureichender kristallinen Qualität bzw. der sehr großen asymmetrischen Einheit nicht möglich ist (s. Kap. 4.1.1.5), können durch Kombination der zahlreichen und mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen Beobachtungen die wesentlichsten strukturellen Eigenschaften der Defektperowskite vorhergesagt werden. Die große Ähnlichkeit der $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ und $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ Defektperowskite sowohl bezüglich ihrer Intensitäten in den Pulverdiffraktogrammen als auch der Mössbauer- bzw. EELS-Ergebnisse lässt darauf schließen, dass beide Phasen die selbe Struktur besitzen. Die entsprechenden Beobachtungen an dem $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit legen nahe, dass die Unterschiede in der Überstruktur lediglich auf eine andere Proportion von ansonsten ähnlichen Bauelementen zurückzuführen sind. Demnach wären diese 8-fache Überstruktur des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits und die 10-fache Überstruktur des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits Glieder ein und derselben polysomatischen Serie. Die strukturellen Eigenschaften dieser Baueinheiten sollen im folgenden anhand von verschiedenen Strukturmodellen bezüglich ihrer Übereinstimmungen oder Abweichungen von den jeweiligen Beobachtungen diskutiert werden. Dabei wird zunächst einmal angenommen, dass die Struktur mit einer Perowskitstruktur verwandt ist, bis diese Annahme weiter unten belegt werden kann.

Die TEM-Hochauflösungsabbildungen des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits zeigen auffallend helle Ebenen (s. Abb. 4.5), welche parallel der monoklinen (001)- bzw. der pseudokubischen (111)-Ebene angeordnet sind und die auf Ebenen mit erheblich abweichender Elektronendichte innerhalb der Struktur hinweisen. Folglich ist es naheliegend, diese Ebenen mit einer vollständigen Ordnung von den sich aus der Perowskit-Stöchiometrie ergebenden Sauerstoffdefekten zu erklären. Die Existenz von geordneten Sauerstoffleerstellen wird zusätzlich durch die geringe Phasenbreite der geordneten Defektperowskite gestützt, da

ungeordnet in der Struktur verteilte Sauerstoffleerstellen wesentlich variabler in ihren Anteilen sein müssten und daher zu einer größeren Phasenbreite führen sollten. Eine Begrenzung der Phasenbreite durch den gekoppelten Austausch mit dreiwertigen Kationen erscheint dagegen aufgrund deren relativ ähnlichen kristallchemischen Eigenschaften insbesondere von Silizium und Aluminium als unwahrscheinlich. Die Ordnung von Sauerstoffdefekten innerhalb dieser Lagen muss daher zu einer Erniedrigung der Koordinationszahlen benachbarter Kationen führen. Diese Defektlagen werden daher nur mit Silizium- und Calcium-Kationen und eventuell untergeordnet mit etwas Aluminium besetzt sein, da eine entsprechende Erniedrigung der Koordinationszahlen in den EEL-Spektren im wesentlichen nur anhand von tetraedrisch oder eventuell fünffach koordiniertem Silizium, nicht aber für Eisen zu beobachten ist. Die EEL-Spektren belegen daher überraschenderweise, dass in diesen Defektperowskiten, nicht wie allgemein üblich, eine Ladungsneutralisierung innerhalb der ersten Koordinationssphäre erfolgt, sondern dass diese möglicherweise über mehrere Angström bis hin zur nächsten Defektlage getrennt bleibt. Allerdings erlauben die Untersuchungen keine weiteren Rückschlüsse auf die genauere Struktur der Defektlagen, welche daher nur über plausible Bindungen zu den benachbarten Lagen unter Berücksichtigung der Stöchiometrie, der rhomboedrischen Hochtemperatursymmetrie sowie den Ergebnissen der EEL-Spektroskopie ermittelt werden kann.

Die verschiedenen Untersuchungsergebnisse ermöglichen dagegen Rückschlüsse auf die grundlegende Struktur der sich zwischen diesen Defektschichten befindenden Lagen. Aufgrund der oben diskutierten Annahme, sämtliche Sauerstoffdefekte seien innerhalb der Defektlagen geordnet, sollten die dazwischenliegenden Lagen frei an Sauerstoffdefekten sein. Entsprechend den Mössbauer- und EELS-Ergebnissen werden sie daher ausschließlich aus oktaedrisch koordinierten Eisen- bzw. Aluminium- und Silizium-Kationen mit dazwischenliegenden Calcium-Kationen aufgebaut sein. Die Orientierung der oktaedrisch koordinierten Kationen innerhalb des monoklinen Koordinatensystems ist durch die Orientierung pseudokubischer Reflexe festgelegt (entsprechend den Matrizen aus Tab. 4.4 bzw. 5.5). Dies führt zu einer Anordnung von Ionen in senkrecht zu der pseudodreizähligen Achse verlaufenden Ebenen, welche abwechselnd entweder mit B-Kationen (d.h. Si, Al oder Fe^{3+}) oder mit Sauerstoffen besetzt sind, wobei sich die A-Kationen (d.h. Ca) vermutlich innerhalb der großen Lücken zwischen den Sauerstoffen befinden. Die Winkel zwischen dominierenden Richtungen in TEM-Hochauflösungsabbildungen zeigen innerhalb eines Messfehlers von einem halben Grad eine perfekte Übereinstimmung mit Winkeln, wie sie von einer unverzerrten Perowskitstruktur zu erwarten wären. Dies belegt zumindest eine Ecken-

verknüpfung der Oktaeder, da z.B. flächenverknüpfte Oktaeder, wie sie in den sog. Hexagonalen Perowskiten auftreten, in TEM-Hochauflösungsabbildungen zu hellen Punktreihen senkrecht der Defektlagen führen sollten. Ebenso erscheint es unwahrscheinlich, dass aus der großen Anzahl möglicher Kombinationen von kantenverknüpften mit flächen- oder eckenverknüpften Oktaedern es nochmals zu gleichen Winkeln wie den in HRTEM-Abbildungen entlang der [010]- und der [100]-Hauptzonenachse beobachteten kommt, ohne dass diese in den Hochauflösungsabbildungen zu erkennen wären.

Allerdings können eckenverknüpfte Oktaeder der B-Kationen in ABX_3 -Strukturen sowohl in einer kubisch als auch einer hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordnet werden. Die beiden Aristotypen werden durch die Perowskitstruktur (kubisch dichteste Packung) und die Lithiumniobat-Struktur (hexagonal dichteste Packung) vertreten und können theoretisch mittels einer 30° Rotation der B-Oktaeder um ihre dreizählige Achse ineinander überführt werden (Megaw, 1968). Abgesehen von den üblicherweise vorhandenen Verzerrungen unterscheiden sich beide Strukturtypen daher nur anhand ihrer Sauerstoffposition, weshalb ihre Pulverdiffraktogramme bzw. Beugungsbilder allgemein ähnlich sind. Jedoch ist aus struktureller Sicht der größere A-Kationen-Platz in Perowskitstrukturen 9- bis 12-fach koordiniert, in $LiNbO_3$ -Strukturen dagegen nur 6-fach koordiniert. Hochdruckphasen mit vergleichbar ähnlichen Ionenradien der A- bzw. B-Kationen können daher während der Dekompression von der Perowskitstruktur zur $LiNbO_3$ -Struktur kollabieren (z.B. Hattori et al., 1999). Nach Leinenweber et al. (1991) stellt der Goldschmidt Toleranzfaktor $t = (A + O)/\sqrt{2} (B + O)$ ein kritisches Maß zur Unterscheidung des Dekompressionsverhalten solcher Hochdruckperowskite dar. Die Parameter A und B beziehen sich auf die Ionenradien von 8-fach koordinierten A- bzw. 6-fach koordinierten B-Kationen, O stellt einen konstanten Ionenradius des Sauerstoffs von $1,4 \text{ \AA}$ dar (Shannon und Prewitt, 1969). Zusammensetzungen mit einem Goldschmidt Toleranzfaktor t zwischen 0,80 und 0,84 transformieren nach Leinenweber et al. (1994) während der Dekompression von der Perowskit- zur $LiNbO_3$ -Struktur, während Phasen mit $t > 0,84$ ausschließlich Perowskit-Struktur und solche mit $t < 0,80$ ausschließlich $LiNbO_3$ -Struktur besitzen sollten. Die Goldschmidt Toleranzfaktoren der hier untersuchten Oktaederlagen betragen $t = 0,93$ für den eisenhaltigen Defektperowskit, und $t = 0,96$ bzw. $t = 0,94$ für den $Ca(Al_{0,4}Si_{0,6})O_{2,8}$ - bzw. $Ca(Al_{0,5}Si_{0,5})O_{2,75}$ -Defektperowskit. Diese Werte zeigen deutlich, dass es sich bei den Defektperowskiten tatsächlich um Derivate einer Perowskitstruktur handeln sollte, welche entlang der monoklinen c^* -Richtung abwechselnd aus Defektlagen mit geordneten Sauerstoffdefekten und Blöcken mit Perowskitstruktur aufgebaut sind.

Darüber hinaus zeigen die Mössbauerspektren des eisenhaltigen Defektperowskits, dass die oktaedrische Umgebung der Eisenkationen innerhalb dieser Perowskitlagen nur sehr geringfügig verzerrt ist. Aus der Verzerrung des monoklinen Gitters von der rhomboedrischen Symmetrie folgt daher, dass entweder die oktaedrische Umgebung der Siliziumkationen entsprechend stärker verzerrt oder alle Oktaeder abwechselnd um ihre monokline a -Achse verkippt sein müssen. Letztere Möglichkeit erscheint allerdings unwahrscheinlich, da eine solche Verkipfung während der Phasentransformation von rhomboedrisch nach monoklin im eisenhaltigen Defektperowskit ca. 10° betragen müsste, was für Derivate rhomboedrischer Perowskite überraschend hoch wäre. Dagegen ist eine Verzerrung der Bindungslängen im Oktaeder von ca. 3% erheblich wahrscheinlicher. Die Eisen- und Siliziumkationen innerhalb dieser Lagen sind vermutlich abwechselnd geordnet, um eine weitere Verzerrung zu minimieren, welche aus den deutlich unterschiedlichen Ionenradien von Eisen und Silizium resultieren würde. Inwieweit eine solche Verzerrung oder Ordnung von Kationen auch auf das aluminiumhaltige System zutrifft bleibt offen, da hier keine Daten über die Verzerrung der Umgebung einzelner Kationen vorliegen und sich die Ionenradien von Aluminium und Silizium weit weniger unterscheiden. Aufgrund der vermutlich identischen Defektlagen werden sich die beiden Polysome mit der 8-fachen und der 10-fachen Überstruktur grundsätzlich nur hinsichtlich ihrer Anzahl von Oktaederlagen und deren Aluminium- zu Siliziumverhältnis unterscheiden.

6.1.2. Strukturmodell I

Die genauere Struktur der Defektlagen soll im folgenden anhand von Strukturmodellen mit chemisch sinnvollen Bindungen zu den Oktaederlagen diskutiert werden. Die entsprechenden Atomkoordinaten dieser idealisierten Modelle sind jeweils in Anhang A2.1-3 aufgelistet. Die Annahme, sämtliche Sauerstoffdefekte seien innerhalb einer monoklinen (001)-Ebene angeordnet, verringert die Anzahl von Sauerstoffen innerhalb dieser Ebene um zwei Drittel. Während z.B. die unteren drei Sauerstoffe eines an diese Defektlage angrenzenden Silizium-Koordinationspolyeders durch die Eckenverknüpfung zu den angrenzenden Oktaederlagen fixiert sind, führt die Erniedrigung der Anzahl der oberen drei Sauerstoffe eines Oktaeders innerhalb der Defektlage um zwei Drittel direkt zur Bildung eines Tetraeders. Dieser wiederum muss mit der Spitze eines identisch gebildeten Tetraeders auf der gegenüberliegenden Seite der Defektlage verbunden sein, um die Anzahl der Sauerstoffe innerhalb dieser Defektlage nicht zu erhöhen. Dies führt direkt zu dem in Abbildung 6.1 dargestellten Strukturmodell I von acht (10-fache Überstruktur) bzw. sechs (8-fache Überstruktur)

Oktaederlagen mit Perowskitstruktur, welche miteinander über brückenbildende Si_2O_7 -Gruppen verknüpft sind. Abgesehen von der kleinen, stets vorhandenen monoklinen Gitterverzerrung entspräche die Symmetrie dieses unverzerrten Strukturmodells der rhomboedrischen Hochtemperatursymmetrie.

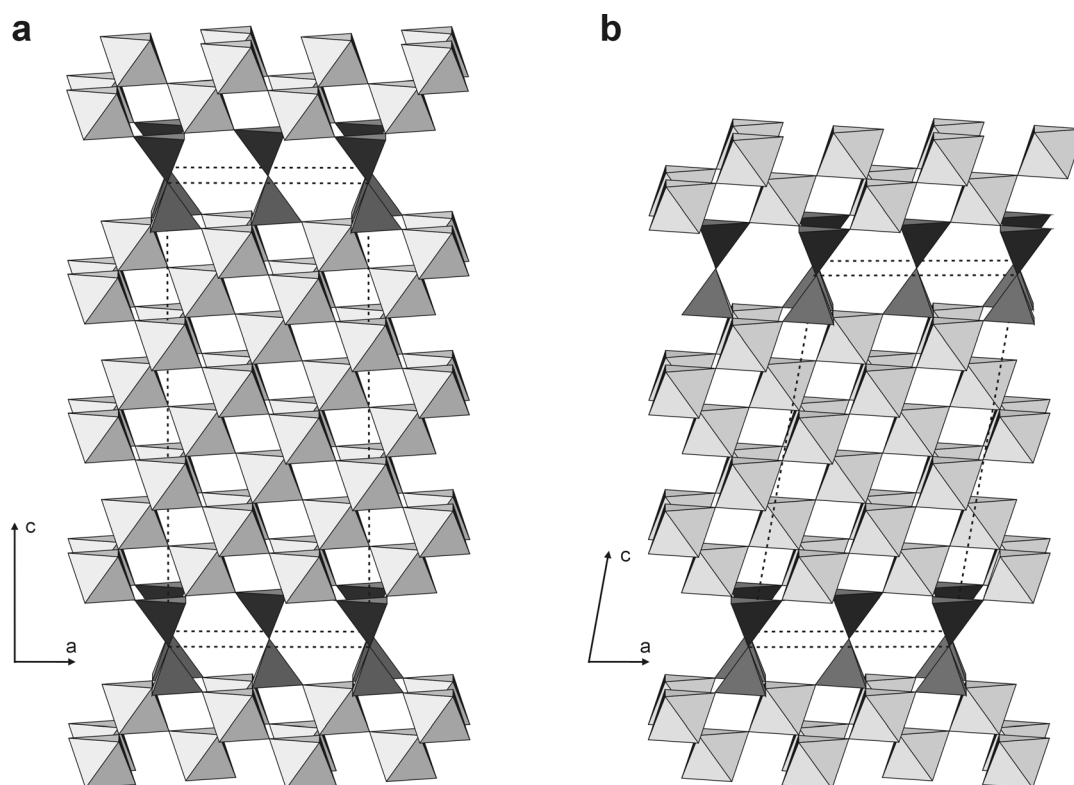


Abb. 6.1 Darstellung von Strukturmodell I für **a** die 10-fache und **b** die 8-fache Überstruktur bestehend aus weitgehend unverzerrten und einheitlich großen *Koordinationspolyedern*. Die größeren *Calcium-Kationen* sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet, eine Liste aller Atomkoordinaten ist in Tabelle A2.1 gegeben. An die Sauerstoffdefektlagen angrenzende Koordinationspolyeder sind *dunkler* dargestellt, die jeweiligen Einheitszellen sind mit Hilfe einer *gestrichelten Linie* angedeutet.

Um eine zusätzliche Verzerrung aufgrund von stark unterschiedlich großen oktaedrisch koordinierten Kationen zu minimieren, wären im Fall des eisenhaltigen Defektperowskits die acht Oktaederlagen abwechselnd mit Eisen und Silizium zu besetzen. Allerdings würden dann zwei benachbarte Siliziumlagen in der Mitte der Oktaederlagen verbleiben. Diese könnten zwar den in Hochauflösungsabbildungen mittig zwischen den Defektlagen beobachteten schwachen Kontrastunterschied erklären, die resultierende Verzerrung müsste sich aber ungünstig auf die Struktur auswirken und theoretisch eine experimentell nicht beobachtete 9-fache oder 11-fache Überstruktur mit etwas abweichender Stöchiometrie begünstigen. In den

aluminiumhaltigen Defektperowskiten mit 10-facher bzw. 8-facher Überstruktur erfolgt eine Besetzung der acht bzw. sechs Oktaederplätze dagegen möglicherweise ungeordnet je zur Hälfte bzw. zu zwei Drittel mit Aluminium und einem Drittel mit Silizium.

Ähnliche Defektperowskitstrukturen, welche abwechselnd aus spitzenverknüpften Doppeltetraederlagen und zwei dazwischenliegenden Oktaederlagen bestehen, sind von den beiden isotypen Strukturen des β -Ba₂ScAlO₅ (Shpanchenko et al., 1990) und des Ba₂InAlO₅ (Müller-Buschbaum und Abed, 1990) sowie von Strukturen mit drei Oktaederlagen zwischen den Doppeltetraederlagen und einer allgemeinen Formel von Ba_{5-y}Sr_yR_{2-x}Al₂Zr_{1+x}O_{13+x/2} ($R = \text{Gd-Lu, Y, Sc}$) bekannt (Shpanchenko et al., 1995). Allerdings ist in diesen Strukturen im Gegensatz zu dem hier beschriebenen Strukturmodell jeder zweite Block an Oktaederlagen um 180° verdreht, was in Hochauflösungsabbildungen entlang äquivalenter Richtungen zu einem Zick-Zack Muster führt (z.B. Fig. 9 in Shpanchenko et al., 1995). Während die resultierenden hellen Ebenen in den entsprechenden Hochauflösungsaufnahmen ähnlich sind, ist ein solches Zick-Zack Muster bei dem Ca(Fe_{0,4}Si_{0,6})O_{2,8}-Defektperowskit definitiv nicht zu beobachten. Die drei peripheren Sauerstoffe der Si₂O₇-Gruppen sind daher in dem in Abbildung 6.1 gezeigten Strukturmodell I um 60° gegeneinander verdreht und stehen nicht wie in β -Ba₂ScAlO₅ direkt übereinander (s. Abb. 2.5a).

Eine solch abwechselnde Anordnung von Oktaederlagen mit Perowskitstruktur und spitzenverknüpften Doppeltetraederlagen führt allerdings in den hier betrachteten Defektperowskiten zu einem monoklinen Winkel, welcher für die 10-fache Überstruktur nahe an 90° liegen würde. Eine entsprechend starke Gitterverzerrung zur Vergrößerung des monoklinen Winkels auf 98° kann ausgeschlossen werden, da diese nicht nur strukturell ungünstig wäre, sondern auch in HRTEM-Abbildungen zu entsprechend hohen Abweichungen von den beobachteten Winkeln zwischen dominierenden pseudokubischen Richtungen und den Defektlagen führen würde. Zusätzlich enthält eine Defektlage in Strukturmodell I einen $a/8$ -Versatz der pseudokubischen [110]-Richtung pro Oktaederblock, welcher in HRTEM-Abbildungen nicht zu beobachten ist. Die Besetzung der Calcium-Positionen in den Defektlagen bereitet weitere Schwierigkeiten, da die großen Lücken auf jenen pseudo-dreizähligen Achsen liegen, welche nicht mit dem Sauerstoff der Defektlage besetzt sind. Diese Positionen sind in einer C-zentrierten monoklinen Raumgruppe aber doppelt so häufig wie die Anzahl von Ca-Ionen innerhalb der Defektlage, weshalb diese folglich nur zur Hälfte besetzt werden könnten. Die Situation für den Defektperowskit mit 8-facher Überstruktur ist vergleichbar. Zwar würde obiges Strukturmodell bei identischer Oktaederorientierung zu einem beobachteten monoklinen Winkel von ca. 100° führen, allerdings zeigen die Matrizen aus Tabelle 5.5, dass die

Orientierung der Koordinationsoktaeder von B-Kationen gegenüber jenen der 10-fachen Überstruktur um eine Ebene senkrecht der monoklinen a -Achse gespiegelt sind, woraus für die Defektschicht vergleichbare Positionen der angrenzenden Sauerstoffe resultieren wie im Fall der 10-fachen Überstruktur.

6.1.3. Strukturmodell II

Werden die einzelnen Tetraeder der Defektlage jeweils so angeordnet, wie es die angrenzenden Sauerstoff-Positionen der Oktaederlagen vorgeben, so führt dies in der unverzerrten 10-fachen Überstruktur ebenso wie in der 8-fachen Überstruktur zu zwei auf Lücke stehenden Tetraederlagen, welche nur über A-Kationen verknüpft wären (analog Abb. 6.2). Solche Defektlagen sind aus Hexagonalen Perowskiten mit geordneten Sauerstoffdefekten bekannt, wie z.B. von $\text{BaVO}_{2,8}$ (Liu und Greedan, 1993). Allerdings wird hierbei die Anzahl von Sauerstoffen innerhalb der Defektlagen nur um ein Drittel verringert.

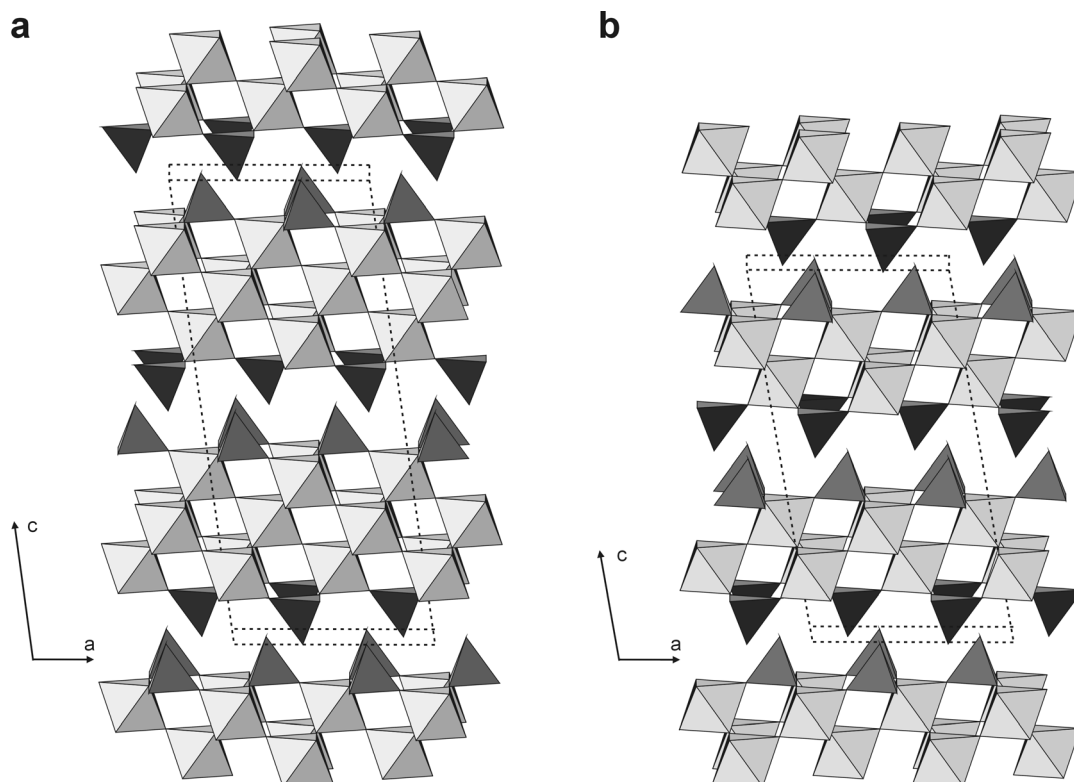


Abb. 6.2 Darstellung von Strukturmodell II für **a** die 10-fache und **b** die 8-fache Überstruktur bestehend aus weitgehend unverzerrten und einheitlich großen *Koordinationspolyedern*. Die größeren *Calcium-Kationen* sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet, eine Liste aller Atomkoordinaten ist in Tabelle A2.2 gegeben. An die Sauerstoffdefektlagen angrenzende Koordinationspolyeder sind *dunkler* dargestellt, die jeweiligen Einheitszellen sind mit Hilfe einer *gestrichelten Linie* angedeutet.

Um der vorgegebenen Stöchiometrie zu entsprechen, müsste daher die Anzahl der Defektlagen verdoppelt werden (Strukturmodell II, Abb.6.2). Dies könnte eventuell auf die Existenz einer *c*-Gleitspiegelebene hindeuten und die fragliche Auslöschung ungerader *00l*-Reflexe des Defektperowskites mit 8-facher Überstruktur erklären. Dieses Konzept steht jedoch in eindeutigem Widerspruch zu den Beobachtungen an den Defektperowskiten mit 10-facher Überstruktur, da eine solche zusätzliche Defektlage in den HRTEM-Abbildungen eine Halbierung des beobachteten Abstands zwischen den Defektlagen bedeuten würde.

6.1.4. Strukturmodell III

All diese Strukturmodelle belegen, dass die Annahme, eine vollständige Ordnung von Sauerstoffdefekten in monokline (001)-Ebenen resultiere ausschließlich in tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Silizium, zu keinen sinnvollen und vollständig den Beobachtungen entsprechenden Strukturmodellen führt. Die hellen Ebenen der HRTEM-Abbildungen könnten möglicherweise aber auch durch eine Ordnung von Sauerstoffdefekten innerhalb zweier benachbarter Ebenen interpretiert werden. Entsprechend der gegebenen Stöchiometrie würde dies eine Reduktion der Anzahl von Sauerstoffen um jeweils ein Drittel pro Ebene bedeuten und zu zwei Defektlagen mit fünffach koordiniertem Silizium führen, welche in ihrer Mitte über eine Lage tetraedrisch koordinierten Siliziums eckenverknüpft sind. Da fünffache Koordinationspolyeder grundsätzlich nicht regelmäßig sind, hängt die genaue Verknüpfung stark von der jeweiligen Verzerrung dieses Polyeders ab. Ein mögliches Beispiel ist anhand des Strukturmodells III in Abbildung 6.3 dargestellt. Es zeigt eine weitgehende Übereinstimmung mit allen Beobachtungen. Im Fall der 10-fachen Überstruktur würden zwischen den drei siliziumhaltigen Defektlagen sieben Oktaederlagen verbleiben, welche abwechselnd zu 4/7 mit Eisen oder Aluminium und zu 3/7 mit Silizium besetzt wären; im Fall der 8-fachen Überstruktur wären 1/5 der verbleibenden Oktaeder mit Silizium und die restlichen 4/5 mit Aluminium zu besetzen. Aufgrund der ungeraden Anzahl von drei Defektlagen befindet sich der Zellursprung nicht mehr in dem verbleibenden Sauerstoff der Defektlage oder in einem A-Kation, sondern in dem B-Kation der Defektlage. Da eine Verringerung von drei auf zwei Sauerstoffe aber nicht mehr mit einer dreizähligen Symmetrie der rhomboedrischen Hochtemperatursymmetrie zu vereinbaren ist, müsste es bei hohen Temperaturen zu einer partiellen Besetzung mit entsprechend statistischer Verteilung dieser zwei Sauerstoffe kommen. Der Phasenübergang zu der monoklinen Tieftemperaturform ist folglich in einer Ordnung dieser Sauerstoffe zu vermuten. Auch wenn eine vergleichbare Abfolge an Koordinationspolyedern bisher für Defektperowskite nicht in der Literatur

beschrieben worden ist, so erscheint innerhalb einer Ebene die ungeordnete Verteilung eines Sauerstoffdefekts auf drei mögliche Positionen nicht als abwegig. Vergleichbare Fälle von einem Phasenübergang ungeordneter Sauerstoffdefekte bei hohen Temperaturen zu einer geordneten Tieftemperaturmodifikation sind z.B. aus dem bereits genannten System von $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ bekannt. Während in der Tieftemperaturmodifikation von $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ die vollständige Ordnung von Sauerstoffdefekten zur Bildung von Al_2O_7 -Gruppen führt, besteht die Hochtemperaturmodifikation $\alpha\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ aus zwei Lagen flächenverknüpfter Oktaeder deren mittlere drei Sauerstoffpositionen nur statistisch mit zwei Sauerstoffen besetzt sind (s. Abb. 2.5). Aufgrund der im Vergleich zu $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ geringeren Anzahl von Sauerstoffdefekten innerhalb dieser Ebenen wechseln diese zwei hexagonalen Oktaederlagen in $\alpha\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ mit nur einer eckenverknüpften Oktaederlage ab (Antipov et al., 1990).

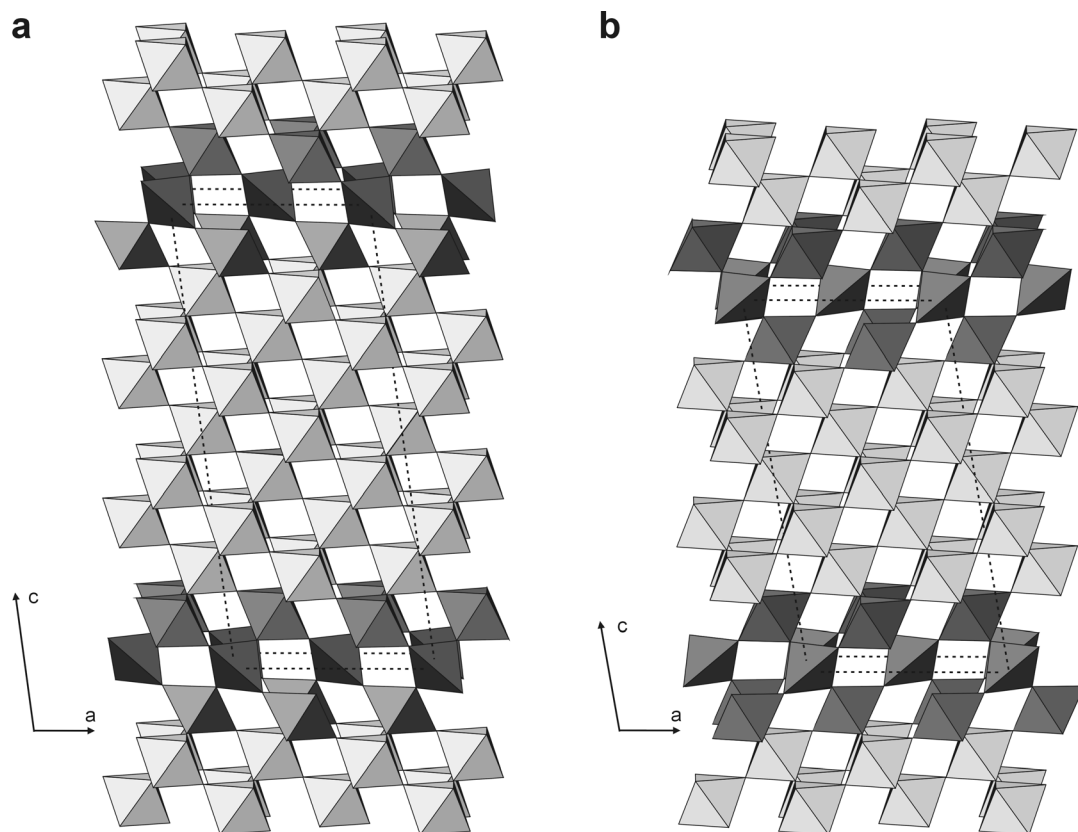


Abb. 6.3 Darstellung von Strukturmodell III für **a** die 10-fache und **b** die 8-fache Überstruktur bestehend aus weitgehend unverzerrten und einheitlich großen *Koordinationspolyedern*. Die größeren *Calcium-Kationen* sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet, eine Liste aller Atomkoordinaten ist in Tabelle A2.3 gegeben. An die Sauerstoffdefektlagen angrenzende Koordinationspolyeder sind *dunkler* dargestellt, die jeweiligen Einheitszellen sind mit Hilfe einer *gestrichelten Linie* angedeutet.

6.2. Vergleich mit weiteren Defektperowskiten

6.2.1. Die Fitz Gerald und Ringwood Phasen

Die beiden Defektperowskite mit 10-facher Überstruktur weisen erhebliche Ähnlichkeiten mit der von Fitz Gerald und Ringwood (1991) beschriebenen rhomboedrischen Perowskitphase $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5,5}$ auf. Die wesentlichen Unterschiede bestehen in der abweichenden Stöchiometrie sowie in der Anzahl von Überstrukturreflexen, da Fitz Gerald und Ringwood lediglich von einer 5-fachen anstatt einer 10-fachen Überstruktur berichten. Allerdings ist zu vermuten, dass Fitz Gerald und Ringwood trotzdem die $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Phase beobachtet haben, da die Experimente dieser Arbeit zeigen, dass bei den berichteten Synthesebedingungen von 16 GPa, 1700°C die geordnete $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5,5}$ Phase nicht mehr stabil ist. Die Unterschiede der von Fitz Gerald und Ringwood beschriebenen 5-fachen Überstruktur und der hier beobachteten 10-fachen Überstruktur beruhen nur auf den sehr schwachen Zwischenreflexen, welche möglicherweise bei derart feinkörnigen Versuchsprodukten (0,1 - 0,5 μm) und aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Probe gegenüber dem Elektronenstrahl nur schwer zu beobachten sind. Die Abweichungen in der gemessenen Stöchiometrie sind vermutlich auf die von Fitz Gerald und Ringwood erwähnten großen Fehler damaliger semiquantitativer TEM-EDX Analysen zurückzuführen. Unklar bleibt, inwieweit es sich bei den von Fitz Gerald und Ringwood durchgeführten Synthesen eventuell um domänenreiche Strukturen handeln könnte, worauf immerhin die erstaunlich feinkörnigen Versuchsprodukte und Anzeichen einer feinen Verzwilligung nach dem Wachstumsgesetz hinweisen. Der bei Fitz Gerald und Ringwood fragliche Zwischenreflex sowie die in selbiger Abbildung gezeigten schwachen „streaks“ und die sich kreuzenden Überstrukturrichtungen (Fitz Gerald und Ringwood, 1991, Abb. 1d) sind jedenfalls ähnlich mit SAED-Beugungsbildern, welche aufgrund der Beobachtungen dieser Arbeit hier als eine feine Domänenstruktur oder Verzwilligung nach dem Wachstumsgesetz der 10-fachen Überstruktur interpretiert werden können.

Der in dieser Arbeit beschriebene $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit ist vermutlich identisch mit einer bereits von Liu (1978) beschriebenen Hochdruckphase mit angeblicher $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ -Stöchiometrie (Gehlenit). Insbesondere die aus Gitterkonstanten gefolgerte 4-fache Überstruktur weist auf diese Ähnlichkeit hin, auch wenn die strukturellen Schlussfolgerungen und folglich auch die Dichteberechnungen von Liu erheblich von den hier erhaltenen Resultaten abweichen und vermutlich in der Annahme einer zu aluminiumreichen Zusammensetzung begründet sind. Fitz Gerald und Ringwood (1991) haben bereits in einem vorläufigen Experiment auf Gehlenit-Zusammensetzung bei 12 GPa und 1200°C gezeigt, dass bei diesen

P-T-Bedingungen die von Liu postulierte Hochdruckphase aus einem sehr feinkörnigen Gemisch von Al_2O_3 und $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5,5}$ mit 4-facher Überstruktur besteht. Hierbei ist sicherlich anzunehmen, dass es sich um den hier beschriebenen $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit handelt. Die Beobachtung der 4-fachen Überstruktur beruht ausschließlich auf hier reproduzierten SAED-Beugungsbildern, während die wahre 8-fache Überstruktur hier in dieser Arbeit nur aus Pulverdiffraktogrammen mit wesentlich höherer Auflösung bezüglich 2θ gefolgert werden kann. Allerdings geben Fitz Gerald und Ringwood (1991) keinerlei weitere Schlussfolgerungen zu Phasenstabilitäten oder strukturellen Details, welche mit dieser Arbeit hier verglichen werden könnten.

6.2.2. Mögliche Ursachen für die Ausbildung rhomboedrischer Defektperowskite

Erstaunlich ist jedoch, dass in dem aluminiumhaltigen System bei $x = 0,5$ Zusammensetzung ein Defektperowskit mit der neuen rhomboedrischen Überstruktur entlang der pseudokubischen $[111]$ -Richtung gebildet wird, während eine vollständige Substitution von Silizium durch Aluminium zu der Bildung einer Brownmillerit-Struktur führt, in welcher die Ordnung von Sauerstoffdefekten eine Bildung von Einzel-Tetraederlagen senkrecht der pseudokubischen $[010]$ -Richtung bedingt (Kahlenberg et al., 2000). Eine deutliche Abhängigkeit vom Synthesedruck ist als Ursache für die Ausbildung dieser unterschiedlichen Überstrukturtypen nicht zu erkennen, falls nicht verschiedene Kompressionsmechanismen in beiden Überstrukturtypen bei ca. 3-4 GPa zu einem entsprechenden Wechsel in den jeweils begünstigten Defektlagen führen. Allerdings können die Untersuchungsmethoden dieser Arbeit diesbezüglich keine Hinweise geben. Dagegen erscheint für die Ausbildung der rhomboedrischen Kristallstruktur des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskites der Anteil von mindestens einem oktaedrisch koordinierten Silizium auf vier Aluminium innerhalb der Perowskitlagen (Strukturmodell III) notwendig zu sein, da eine ausschließlich aluminiumhaltige Abfolge von mindestens fünf Oktaederlagen der Zusammensetzung des $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ -Endgliedes entsprechen würde und folglich die orthorhombische Ordnung von Sauerstoffdefekten entsprechend der Brownmillerit-Struktur günstiger sein müsste. Dies deutet darauf hin, dass obwohl sich die Ionenradien von Silizium und Aluminium nur geringfügig unterscheiden, wahrscheinlich das Größenverhältnis der A- zu B-Kationen der Oktaederlagen ausschlaggebend für die Bildung des jeweiligen Überstrukturtyps sein wird. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestärkt, dass Brownmillerit-Strukturen häufig etwas größere B-Kationen aufweisen, als aus der ideal kubischen Perowskitstruktur zu erwarten wäre. In Abbildung 6.4 sind daher

ausgewählte Verbindungen mit Brownmillerit-Struktur und rhomboedrische Defektperowskite in ein Sortierungsdiagramm nach der Ionengröße ihrer A- und B-Kationen aufgetragen. Allerdings sind für die rhomboedrischen Defektperowskite überwiegend nur Daten von Verbindungen mit gemischten B-Kationen vorhanden, der entsprechende Ionenradius ist dann linear für ausschließlich 6-fache Koordination gemittelt worden. Abgesehen davon, dass eventuell auch eine Ordnung dieser gemischten Kationen die Bildung rhomboedrischer Defektperowskite begünstigen könnte, deuten sämtliche Verbindungen in Abbildung 6.4 darauf hin, dass eine relative Verringerung des Ionenradius der B-Kationen gegenüber den A-Kationen zu einem Wechsel in dem gebildeten Überstrukturtyp führt.

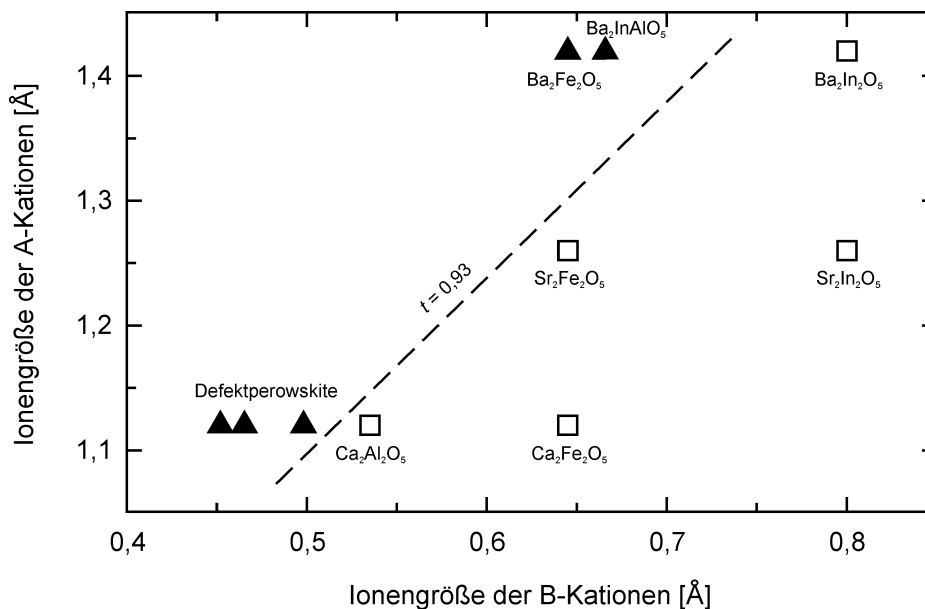


Abb. 6.4 Sortierungsdiagramm ausgewählter rhomboedrischer Defektperowskite (Dreiecke) und Verbindungen mit Brownmillerit-Struktur (Quadrate), aufgetragen nach der Ionengröße ihrer A- und B-Kationen. Ein Wechsel im Überstrukturtyp ist bei einem Goldschmidt Toleranzfaktor von ca. $t = 0,93$ zu beobachten (gestrichelte Linie).

So ist durch den Einbau von zunehmenden Anteilen kleinerer B-Kationen entlang der Reihe $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ - $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5,5}$ ein Wechsel in der Überstruktur zwischen $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ und $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5,5}$ zu beobachten, ebenso wie in der Reihe bariumhaltiger Verbindungen zwischen $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ (Berastegui et al., 2002) und $\text{Ba}_2\text{InAlO}_{5,5}$ (Müller-Buschbaum und Abed, 1990). Ein solcher Wechsel tritt ebenfalls durch eine relative Vergrößerung des A-Kations entlang der Reihe $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ zwischen $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (Harder und Müller-Buschbaum, 1980) und $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ auf. Im letzteren Fall muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass von $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ zusätzlich auch vollständig andere Strukturtypen bekannt sind (z.B. Grenier et al.,

1989; Zou et al., 1993). Gomez et al. (2001) haben jedoch gezeigt, dass durch eine Zersetzung von Bariumnitroprussid bei niedrigen Temperaturen auch rhomboedrische Defektperowskite mit $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5,6}$ Stöchiometrie synthetisiert werden können, deren Struktur aus drei flächenverknüpften Oktaedern besteht, welche über Fe_2O_7 -Gruppen verknüpft sind. Das kritische A- zu B-Kationenverhältnis, bei welchem der oben beschriebene Wechsel zwischen Brownmillerit-Struktur und rhomboedrischen Defektperowskiten zu erwarten ist, kann mit Hilfe des Goldschmidt Toleranzfaktors beschrieben werden und liegt für die in Abbildung 6.4 dargestellten Verbindungen bei ca. $t = 0,93$. Diese Verbindungen zeigen, dass vermutlich die relative B-Kationengröße den jeweils stabilen Überstrukturtyp beeinflusst, allerdings können andere zusätzliche Ursachen für die Bildung der rhomboedrischen Defektperowskite nicht ausgeschlossen werden. Zum Beispiel kann das nahe an dieser Kurve gelegene Calciumaluminat mit Brownmillerit-Struktur nur bei erhöhtem Druck synthetisiert werden (Kahlenberg et al., 2000). Um jedoch solche weiteren Einflüsse, wie z.B. das Kompressionsverhaltens beider Strukturtypen oder den Einfluss der B-Kationengröße innerhalb der Defektlagen bestimmen zu können, wären unbedingt genauere strukturelle Daten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für mehrere Verbindungen beider Überstrukturtypen notwendig.

6.3. Beziehung zwischen Struktur und Stabilität der Ca-Defektperowskite

Neben der abweichenden Anzahl von Perowskitlagen zwischen den Defektlagen stellen die *P-T*-Stabilitäten den wesentlichsten Unterschied der Defektperowskite mit 10-facher und jenen mit 8-facher Überstruktur dar. Die Hochdruckstabilitätsgrenze der Defektperowskite mit 10-facher Überstruktur ist vermutlich in der Instabilität des tetraedrisch koordinierten Siliziums der Defektschichten begründet, da diese Stabilitätsgrenze bei annähernd denselben Drücken verläuft, bei welchen im Erdmantel der Übergang von Mineralen mit Silizium in gemischter Koordination zu Mineralen mit ausschließlich sechsfach koordiniertem Silizium die Grenze zwischen Übergangszone und Unterem Mantel bewirkt. Ein Vergleich der unteren Stabilitätsgrenze der Defektperowskite mit 10-facher Überstruktur mit jener von reinem CaSiO_3 -Perowskit (s. Abb. 4.1 und Abb. 5.1) legt nahe, dass die untere Stabilitätsgrenze der Defektperowskite wesentlich auf die Stabilität der Oktaederlagen mit Perowskitstruktur zurückzuführen sein wird, wobei Aluminium auf dem Oktaederplatz die Perowskitstruktur scheinbar erheblich stabilisiert, da der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit verglichen mit reinem CaSiO_3 -Perowskit bereits bei ca. 2,5 GPa niedrigerem Druck auftritt. Der steilere Verlauf der Schmelzkurve des eisenhaltigen Defektperowskits verglichen mit jenem von reinem CaSiO_3 -Perowskit ist nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung leicht mit der geringeren Dichte der Defektlagen zu erklären und ist folglich auch für die aluminiumhaltige Phase anzunehmen, während die absolute Schmelztemperatur der aluminiumhaltigen Phase im Vergleich zu der analogen eisenhaltigen Phase wie bei vielen Silikaten mit entsprechendem Eisen- Aluminiumaustausch zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Dagegen weist der $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskit ein erheblich zu niedrigeren Drücken verschobenes Stabilitätsfeld auf (s. Abb. 5.9). Im Gegensatz zu den Defektperowskiten mit 10-facher Überstruktur ist dessen wahre Stabilitätsgrenze zu höheren Drücken nicht in der Instabilität der Defektlagen, sondern vermutlich in einem Übergang zur 10-fachen Überstruktur begründet. Diese wird bei entsprechend hohen Drücken möglicherweise durch den höheren Siliziumanteil in den Oktaederlagen begünstigt, wie Experiment H1876 bei einem Druck von 16 GPa anhand der Koexistenz von Kristallen mit 8-facher und 10-facher Überstruktur zeigt, von welchen der 002-Reflex der 10-fachen Überstruktur schärfer ausgebildet ist (s. Kap. 5.1.3). Bei niedrigeren Drücken scheint der hohe Aluminiumgehalt in den Oktaederlagen jedoch den Defektperowskit mit 8-facher Überstruktur zu stabilisieren, da dieser einen wesentlichen Bestandteil in der Tiefdruckparagenese des Defektperowskits mit 10-facher Überstruktur ausmacht, und vermutlich auch für die niedrige untere

Stabilitätsgrenze des Defektperowskits mit 8-facher Überstruktur von nur ca. 4 GPa verantwortlich ist. Verglichen mit anderen Silikaten des Erdmantels sind diese niedrigen Synthesedrucke für 6-fach koordiniertes Silizium auffallend gering, allerdings können Silikate mit gemischter Siliziumkoordination bereits bei wesentlich niedrigeren Drücken synthetisiert werden, wie das Beispiel einer 2,4 GPa Synthese von $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ mit Wadeit-Struktur belegt (Swanson und Prewitt, 1983). In der Kristallstruktur des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskits scheint allerdings gerade der Anteil von mindestens ein Fünftel oktaedrisch koordinierten Siliziums innerhalb der Oktaederlagen entscheidend für die Ausbildung eines rhomboedrischen Defektperowskits zu sein, da eine ausschließlich aluminiumhaltige Abfolge von Oktaedern der Zusammensetzung des Endgliedes $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ entsprechen würde und folglich eine Brownmillerit-Struktur begünstigt wäre. Selbiger Grund erklärt vermutlich auch, weshalb in den Experimenten auf $x = 2/3$ Zusammensetzung kein weiteres Polysom der rhomboedrischen Defektperowskite mit nur 6-facher Überstruktur synthetisiert werden kann, da die vollständige Ordnung von Silizium in die Defektlagen zu ausschließlich aluminiumhaltigen Oktaederlagen führen würde. Die Bildung einer 12-fachen Überstruktur auf der Zusammensetzung von $x = 1/3$ wird dagegen möglicherweise durch die Notwendigkeit einer entsprechend weitreichenden Fernordnung verhindert.

6.4. Mögliches Auftreten der Ca-Si-Defektperowskite im Erdinneren

All die Defektperowskite zeigen Stabilitäten (vgl. Abb. 4.1; 5.1 und 5.9), welche sich über große Bereiche mit den vermuteten *P-T*-Bedingungen der Übergangszone im Erdmantel überlappen (z.B. Herzberg et al., 1996). Es stellt sich daher die Frage, inwieweit ein Auftreten dieser Defektperowskite im tiefen Erdinneren wahrscheinlich ist und diese folglich Auswirkungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Erdmantels haben könnten. Um diese Frage beantworten zu können, sind die Dichten der einzelnen Defektperowskite aus ihren Gitterkonstanten bei Raumtemperatur und der Annahme berechnet worden, dass jeweils 2 Formeleinheiten (entspr. C-Zentrierung) pro Überstrukturlage (vgl. Kap. 6.1) vorliegen. Die so erhaltenen Dichten betragen $3,91 \text{ g cm}^{-3}$ für den $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit, $3,72 \text{ g cm}^{-3}$ für den $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit und $3,61 \text{ g cm}^{-3}$ für den $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ Defektperowskit. Verglichen mit den Dichten der wichtigsten in der Übergangszone vermuteten Phasen, welche ungefähr zwischen $3,60 \text{ g cm}^{-3}$ (Wadsleyit; Sawamoto und Horiuchi, 1990) und $4,24 \text{ g cm}^{-3}$ (CaSiO_3 -Perowskit; Wang und Weidner, 1994) liegen, zeigen die Defektperowskite aufgrund ihrer teils schwereren Kationen ähnlich hohe Dichten. Das berechnete Volumen pro Mol Sauerstoffe ist dagegen unabhängig von diesem chemischen Effekt und ergibt Werte von $11,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}(\text{O})$ für die Defektperowskite $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ und $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ und $10,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}(\text{O})$ für den $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit. Die entsprechenden Werte für Wadsleyit und CaSiO_3 -Perowskit betragen dagegen nur $10,2$ und $9,13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}(\text{O})$ und weisen auf eine geringere Packungsdichte der Defektperowskite hin. Allerdings könnten die Defektperowskite anomal hohe Kompressibilitäten besitzen, wie sie für andere Defektperowskite am Beispiel von $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -Srebrodolskit von Ross et al. (2002) nachgewiesen, oder von Brodholt (2002) für Magnesiumsilikat-Perowskit mit $\text{MgAlO}_{2,5}$ -Komponente prognostiziert worden sind. Dies würde zu entsprechend höheren Packungsdichten der hier untersuchten Defektperowskite unter den hohen Druck- und Temperaturbedingungen im Erdinneren führen.

Die Frage nach deren Auftreten im Erdinneren kann folglich nur anhand ihrer chemischen Stabilität in den jeweiligen Zusammensetzungen des Erdinneren geklärt werden und soll im folgenden anhand der beiden wichtigsten Zusammensetzungen des Erdinneren, eines peridotitischen Mantels sowie abtauchender Platten mit MORB Chemismus diskutiert werden. Aufgrund der ähnlichen Gitterkonstanten der beiden Defektperowskite mit 10-facher Überstruktur sowie ihrer vermutlich identischen Struktur (s. Kap. 6.1) ist im Erdinneren eine ausgeprägte Mischkristallbildung der aluminium- und eisenhaltigen Endglieder zu vermuten.

Innerhalb eines peridotitischen Mantels wird ein solcher $\text{Ca}(\text{Al,Fe})_{0,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_{2,8}$ Defektperowskit wahrscheinlich eine aluminiumreiche Zusammensetzung besitzen, da das eisenhaltige Endglied bei derart niedrigen Sauerstoffugazitäten (z.B. O'Neill et al, 1993) nicht stabil ist (Experiment H1774). Das Auftreten einer solchen Defektperowskitphase wird daher wesentlich von dem Aluminium-Verteilungskoeffizienten zwischen dem Defektperowskit und anderen potentiellen aluminiumhaltigen Phasen bestimmt werden. Experimente an peridotitischen Ausgangszusammensetzungen (z.B. Hirose, 2002) haben gezeigt, dass bis 23 GPa die stabile Phasenassoziation von Ringwoodit, majorithaltigem Granat und einem relativ reinem Calciumsilikat-Perowskit dominiert werden, oberhalb von ca. 23 GPa tritt zusätzlich Magnesiowüstit und Magnesiumsilikat-Perowskit auf (Abb. 6.5).

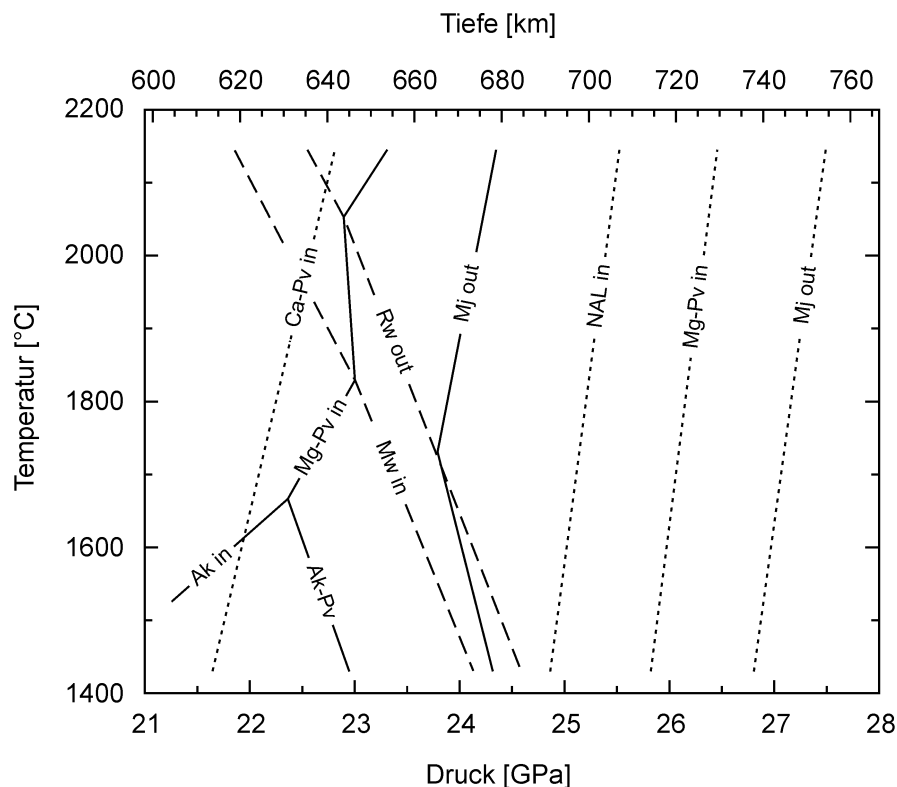


Abb. 6.5 Experimentell bestimmte Phasenassoziationen in Abhängigkeit von Druck (bzw. Tiefe) und Temperatur sowohl für peridotitische Zusammensetzungen (*durchgezogene und grob gestrichelte Linien*; nach Hirose, 2002) als auch für MORB Zusammensetzungen (*gepunktete Linien*; nach Hirose, 1999; Hirose und Fei, 2002). Abkürzungen stehen für die Phasen: *Mg-Pv* Magnesiumsilikat-Perowskit; *Ca-Pv* Calciumsilikat-Perowskit; *Rw* Ringwoodit; *Mw* Magnesiowüstit; *Ak* Akimotoit; *Mj* majorithaltiger Granat und *NAL* die NAL-Phase.

Da vermutlich die Hochdruckstabilität eines solchen $\text{Ca}(\text{Al,Fe})_{0,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits ähnlich der Endglieder auf 20 - 25 GPa beschränkt ist, stellt ein majorithaltiger Granat die wesentliche konkurrierende aluminiumhaltige Phase dar. Auch wenn keine Experimente zur

Bestimmung des Aluminium-Verteilungskoeffizienten zwischen Defektperowskit und einem majorithaltigen Granat durchgeführt worden sind, kann das mögliche Auftreten des Defektperowskits anhand dem Verlauf stabiler Konoden in dem vereinfachten System $(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ abgeschätzt werden. Abbildung 6.6 zeigt eine Projektion dieses Zusammensetzungstetraeders ausgehend von der Ecke dreiwertiger Kationen. Die aluminiumhaltigen Phasen Granat bzw. Magnesiumsilikat-Perowskit werden daher auf die Linie $(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{SiO}_2$ und die Defektperowskite auf die Linie SiO_2-CaO projiziert. Der Peridotit KLB-1 repräsentiert nach Takahashi (1986) einen charakteristischen Peridotit des Erdmantels, dessen Zusammensetzung weitgehend identisch mit dem von Ringwood geforderten pyrolitischen Erdmantel ist (Ringwood, 1962, 1966).

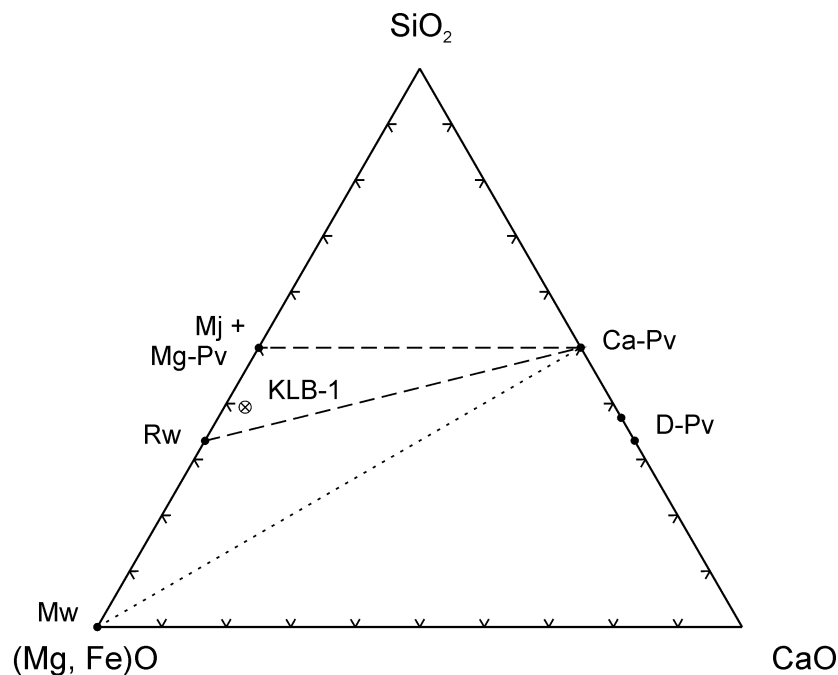


Abb. 6.6 Phasenbeziehungen eines peridotitischen Erdmantels, dargestellt im vereinfachten System $(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ als Projektion ausgehend von der Ecke dreiwertiger Kationen. Eingetragen sind die Phasen *Mj*: majorithaltiger Granat, *Mg-Pv*: Magnesiumsilikat-Perowskit, *Ca-Pv*: Calciumsilikat-Perowskit, *D-Pv*: Calcium-Defektperowskite, *Rw*: Ringwoodit, *Mw*: Magnesiowüstit und der für den Erdmantel repräsentative Peridotit *KLB-1*. Die jeweiligen Phasenbeziehungen und ihre Druck-Abhängigkeit sind im Textteil erläutert.

Bei einem Druck bis ca. 23 GPa liegt dieser Peridotit innerhalb der Konodenfläche Ringwoodit - Granat - Calciumsilikat-Perowskit, bei etwas höheren Drücken sogar leicht unterhalb der Konodenfläche Magnesiowüstit - Granat - Calciumsilikat-Perowskit, bedingt durch das zusätzliche Auftreten eines aluminiumärmeren Magnesiumsilikat-Perowskits. Daraus wird ersichtlich, dass selbst eine geringfügige Abweichung von den ca. 3,6 Gew%

Al_2O_3 im Peridotit lediglich zu einer geringfügigen Änderung des Aluminiumgehalts im Granat (< 23 GPa) bzw. dessen Anteile (> 23 GPa) führen würden, nicht aber zur Bildung einer weiteren Phase, wie die der Defektperowskite. Dies wäre nur möglich, falls der Gehalt an dreiwertigen Kationen in dem Peridotit so stark ansteigt, dass dieser höher als der maximal in Granat einzubauende Anteil wäre, oder der Peridotit so stark im Calciumgehalt angereichert bzw. siliziumuntersättigt wird, dass seine Zusammensetzung ebenfalls oberhalb der jeweiligen Konodenflächen bei den genannten Drücken liegen würde. All diese Zusammensetzungen weichen jedoch weit von einem peridotitischen Erdmantel ab. Die Situation für den noch stärker siliziumuntersättigten $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskit ist vergleichbar. Sein niedrigeres Stabilitätsfeld könnte zwar zu einer Koexistenz mit einem aluminiumhaltigem Klinopyroxen führen, allerdings würden dessen Konodenflächen ebenfalls die peridotitische Zusammensetzung von jener des Defektperowskits trennen.

Subduzierte Platten mit MORB-Chemismus besitzen dagegen Zusammensetzungen, welche allgemein erheblich reicher an Calcium, Aluminium, Eisen und Silizium sind und zusätzlich in einem stärker oxidierten Zustand vorliegen, so dass möglicherweise innerhalb dieser Platten höhere Anteile eines eisenreicheren $\text{Ca}(\text{Al,Fe})_{0,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits gebildet werden könnten. Auch wenn diese Platten in ihren Zusammensetzungen deutlich variabler als der peridotitische Mantel sind, so fallen doch all jene Zusammensetzungen innerhalb der selben Phasenfelder. Sie können folglich anhand eines Beispiels betrachtet werden, welches in Abbildung 6.7 wieder anhand einer Projektion des Zusammensetzungstetraeders $(\text{Mg,Fe})\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$ ausgehend von der Ecke dreiwertiger Kationen gezeichnet ist. Hirose et al. (1999, 2002) haben gezeigt, dass die stabile Phasenassoziation in MORB bis hin zu einem Druck von ca. 22 GPa aus einem majorithaltigen Granat mit einer entsprechend hohen Calcium-Komponente und geringeren Anteilen an Stishovit besteht. Oberhalb dieses Druckes wird zusätzlich Calciumsilikat-Perowskit durch Entmischung dieses calciumreichen Granats gebildet, ab ca. 25 GPa tritt je nach Temperatur eine aluminiumreiche NAL- (ca. $< 2150^\circ\text{C}$) bzw. CAS-Phase (ca. $> 2150^\circ\text{C}$) auf und erst ab ca. 26 GPa erscheint Magnesiumsilikat-Perowskit, bevor Granat bei ca. 27 GPa ausreagiert hat (s. Abb. 6.5). Ähnlich wie im peridotitischen System werden daher innerhalb des Stabilitätsfeldes der Defektperowskite die dreiwertigen Kationen der MORB-Zusammensetzung ausschließlich in dem majorithaltigen Granat eingebaut werden. Aufgrund der Stishovit-Sättigung von MORB bei derart hohen Drücken trennt die Konode zwischen Granat und Calciumsilikat-Perowskit die MORB-Zusammensetzung von den stark siliziumuntersättigten Zusammensetzungen der Defektperowskite. Potentielle Anteile der Defektperowskite müssten folglich, entsprechend

dem in Abbildung 6.7 gezeigten magnesiumfreien Randsystem $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, mit Stishovit zu Calciumsilikat-Perowskit und einer Calciumgranat-Komponente reagieren. Aus selbigen Gründen wird der Defektperowskit mit 8-facher Überstruktur, welcher in einem entsprechend oxidierten eisenreichen Milieu möglicherweise ebenfalls geringe Mengen Eisen anstelle von Aluminium einbauen könnte, nicht in subduzierten Platten mit MORB-Chemismus stabil sein können, da auch eine Koexistenz mit Klinopyroxen wieder zu Konodenflächen führen würde, welche zwischen der MORB-Zusammensetzung und jener des Defektperowskits verläuft.

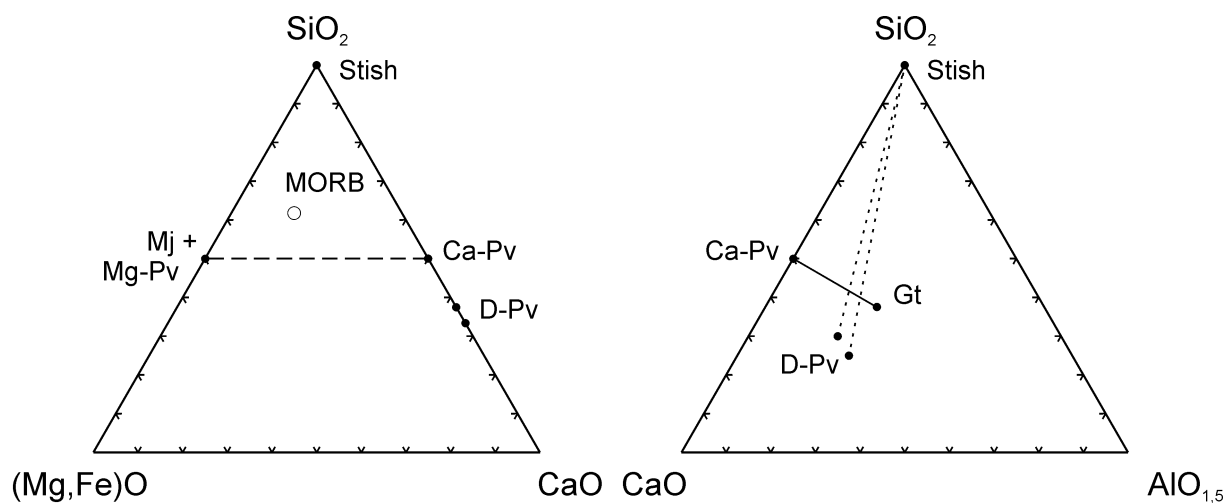


Abb. 6.7 Phasenbeziehungen subduzierter Platten mit MORB-Chemismus, aufgezeigt im vereinfachten System $(\text{Mg,Fe})\text{O-SiO}_2\text{-CaO-(Al,Fe)}_2\text{O}_3$ als Projektion ausgehend von der Ecke dreiwertiger Kationen (*links*) sowie die Zerfallsreaktion potentieller Anteile der Defektperowskite mit Stishovit zu Calciumsilikat-Perowskit und einer Calcium-Granat-Komponente (*rechts*). Verwendete Abkürzungen beziehen sich auf die Phasen *Mj*: majorithaltiger Granat, *Gt*: Grossular-Komponente, *Mg-Pv*: Magnesiumsilikat-Perowskit, *Ca-Pv*: Calciumsilikat-Perowskit, *D-Pv*: Calcium-Defektperowskite, *Stish*: Stishovit und eine repräsentative *MORB*-Zusammensetzung.

Das Auftreten dieser Defektperowskite ist daher in den wesentlichsten Gesteinen des Erdinneren unwahrscheinlich. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass solche Defektperowskite untergeordnet erhebliche Anteile in kleinen Bereichen subduzierter Platten mit stark abweichendem Chemismus bilden könnten, wie sie z.B. aus Rodingit-Linsen ultramafischer Gesteine bekannt sind. Hierbei handelt es sich um metamorph überprägte (teilweise bis Eklogit-Fazies) Gesteine, welche während der Serpentinisierung umgebender Mantelgesteine metasomatisch bei erheblicher Siliziumuntersättigung gleichzeitig stark an Calcium und teilweise auch Aluminium angereichert worden sind (z.B.: Palandri und Reed, 2004).

Auf der anderen Seite haben die Experimente im eisenhaltigen System die Existenz einer weiten Mischungslücke zwischen einem annähernd reinen Calciumsilikat-Perowskit und dem geordneten Defektperowskit mit 10-facher Überstruktur aufgedeckt. Die Annahme, diese Mischungslücke beruhe im wesentlichen darauf, dass hohe Mengen an Sauerstoffdefekten nur innerhalb diskreter Defektlagen in die Struktur von Calciumsilikat-Perowskit eingebaut werden können, lässt vermuten, dass eine ähnliche Mischungslücke auch in dem aluminiumhaltigen System vorhanden ist. Folglich zeigen diese Experimente, dass innerhalb der Übergangszone nur ein relativ geringer Gehalt von wenigen Prozent an dreiwertigen Kationen in Calciumsilikat-Perowskit zu vermuten ist. Dies wird sich auch im Fall einer gekoppelten Substitution nicht wesentlich ändern, da Takafuji et al. (2002) ebenfalls zu dem Schluss kommen, dass maximal ca. 6 mol% Aluminium in Calciumsilikat-Perowskit eingebaut werden können. Allerdings weist das Experiment H1802 bei 25 GPa darauf hin, dass oberhalb der Stabilität der Defektperowskite mit 10-facher Überstruktur erheblich höhere Mengen an dreiwertigen Kationen über den Defektmechanismus in Calciumsilikat-Perowskit eingebaut werden können. Dies führt möglicherweise in den oberen Bereichen des unteren Mantels zu einer Schicht, in welcher neben Magnesiumsilikat-Perowskit auch Calciumsilikat-Perowskit erhebliche Gehalte dreiwertiger Kationen gekoppelt mit entsprechend hohen Gehalten an Sauerstoffdefekten einbauen könnte und folglich die physikalischen Eigenschaften beeinflussen würde. Die genauen Anteile an dreiwertigen Kationen würden wesentlich von den Verteilungskoeffizienten gegenüber Magnesiumsilikat-Perowskit abhängen. Mit zunehmender Tiefe muss dagegen wieder mit einer Abnahme der Konzentration an dreiwertigen Kationen in Calciumsilikat-Perowskit gerechnet werden, da Brodholt (2000) allgemein für Perowskite anhand molekül-dynamischer Berechnungen eine Instabilität des Defektmechanismus bei zunehmend höheren Drücken postuliert hat.

7. Ausblick

In der hier vorliegenden Studie über den Einbau dreiwertiger Kationen von Eisen und Aluminium in Calciumsilikat-Perowskit mittels Defektmechanismus konnten wesentliche Aspekte geklärt werden. So zeigen die durchgeführten Experimente, dass die Eisen-Löslichkeit in reinem Calciumsilikat-Perowskit innerhalb der Übergangszone des Erdmantels auf wenige Prozent beschränkt ist und in Analogie vermutlich auch auf eine geringe Aluminium-Löslichkeit übertragen werden kann. Bei Drücken oberhalb 20 – 25 GPa ist dagegen ein erheblicher Anstieg der Löslichkeit dreiwertiger Kationen in Calciumsilikat-Perowskit über den Defektmechanismus zu erwarten. Zusätzlich zu diesen vermutlich ungeordneten Perowskiten haben die Experimente die Existenz von drei geordneten Defektperowskiten aufgedeckt. Bei diesen Phasen führt die Substitution von 40 mol% Silizium durch Eisen oder Aluminium über den Defektmechanismus zur Bildung einer vermutlich kontinuierlichen Mischkristallreihe zwischen dem eisen- und aluminiumhaltigen Endglied mit einer 10-fachen Überstruktur. Die Substitution von 50 mol% Silizium durch Aluminium führt zur Bildung einer 8-fachen Überstruktur, in welcher gegebenenfalls Teile des Aluminiums ebenfalls durch Eisen ausgetauscht werden können. Die Sauerstoffdefekte dieser drei Defektperowskite werden vollständig innerhalb sehr ähnlicher diskreter Lagen senkrecht der pseudokubischen [111]-Richtung geordnet sein, weshalb es sich bei der 8-fachen und 10-fachen Überstruktur vermutlich um zwei Glieder einer polysomatischen Reihe handelt.

Auch wenn aufgrund einfacher Phasenbeziehungen diese geordneten Defektperowskite nicht als potenzielle Phasen dreiwertiger Kationen in einem peridotitischen Erdmantel oder in subduzierten Platten mit MORB-Chemismus zu erwarten sind, so wäre allein aus struktureller Sicht eine Strukturaufklärung dieser Defektperowskite wünschenswert: Die Diskussion möglicher Strukturmodelle hat gezeigt, dass es sich bei diesen rhomboedrischen Defektperowskiten vermutlich um eine bislang neuartige Ordnung von Sauerstoffdefekten handelt. Eine Strukturaufklärung könnte wohl an einem Synchrotron mittels Einkristalldiffraktometrie durchgeführt werden, da aufgrund der extrem hohen Primärstrahlintensitäten erheblich kleinere Einkristalle ausreichen als bei der hier eingesetzten Röntgenstrahlung. Die in dieser

Arbeit aufgetretenen Probleme bei der Strukturaufklärung wären somit umgangen, weil qualitativ bessere kleine Kristalle gemessen werden könnten, welche keine Zwillinge oder nur zwei Zwillingskomponenten aufweisen, die leichter anhand den hier gegebenen Matrizen definiert werden können. Mit Hilfe exakter struktureller Daten ließen sich anschließend weitere offene Fragen klären, wie z.B. die genaue Koordination, Verzerrung oder eine eventuelle Ordnung der einzelnen Kationen. Diese Daten würden z.B. zeigen, ob es sich bei den monoklinen Defektperowskiten tatsächlich um einen der seltenen Vertreter kristalliner Phasen mit fünffach koordiniertem Silizium handelt, was bislang jedoch aufgrund der komplexen Kantenstruktur der EEL-Spektren nicht exakt zu interpretieren ist. Zusätzlich würden diese strukturellen Daten wesentliche Rückschlüsse auf den bei hohen Temperaturen vermuteten Phasenübergang von rhomboedrischer zu monokliner Symmetrie erlauben und vermutlich könnte aufgrund der höheren Symmetrie direkt auf die genaue Struktur der Hochtemperaturphase geschlossen werden. Ist dieser Phasenübergang z.B., wie bei Strukturmodell III angenommen, in einer Ordnung der Sauerstoffdefekte innerhalb diskreter Ebenen begründet, so könnte dieser in situ über die elektrische Leitfähigkeit beobachtet werden, was gleichzeitig die Existenz der rhomboedrischen Hochtemperaturphase belegen würde. Darüber hinaus könnte aus kristallchemischer Sicht mit Hilfe der strukturellen Daten und eventuell zusätzlichen Studien über das Kompressionsverhalten dieser Defektperowskite das Auftreten der rhomboedrischen Ordnung von Defektlagen gegenüber anderen Überstrukturtypen, insbesondere der Brownmillerit-Struktur, klarer abgegrenzt werden. Dies wäre hilfreich bei der Synthese weiterer Glieder einer solchen polysomatischen Reihe mit abweichendem Chemismus, welche zwar nicht mehr für das Erdinnere relevant wären, dafür aus materialwissenschaftlicher Sicht, falls diese besondere physikalische Eigenschaften aufweisen.

Um die Eigenschaften des Erdmantels besser verstehen zu können, wäre es wichtig bei den P - T -Bedingungen der oberen Bereiche des Unteren Mantels (d.h. im Tiefenbereich von ca. 660 – 1000 km) die Verteilungskoeffizienten der dreiwertigen Kationen von Eisen und Aluminium zwischen Magnesiumsilikat-Perowskit und Calciumsilikat-Perowskit zu bestimmen, da die Experimente dieser Studie hier nahe legen, dass bei diesen P - T -Bedingungen über den Defektmechanismus erhebliche Mengen dreiwertiger Kationen auch in Calciumsilikat-Perowskit eingebaut werden können. Bei höheren Drücken wäre eventuell sogar eine Druckabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten zu beobachten, welche möglicherweise Rückschlüsse auf die Druckabhängigkeit des vorherrschenden Austauschmechanismus in beiden Perowskiten des Erdmantels erlauben würde. Aus diesen Messungen könnten dann

verlässlichere Aussagen über die Gehalte dreiwertigen Kationen in den Perowskiten des Erdmantels getroffen werden und daraus zu erwartende Einflüsse auf die Eigenschaften des Erdmantels abgeschätzt werden. Gleichzeitig könnte der Einfluss von Sauerstoffdefekten auf die Zustandsgleichung der Mantelperowskite modellhaft leichter an diesen Calciumsilikat-Perowskiten untersucht werden, da hier ein Einbau dreiwertiger Kationen über den Defektmechanismus erheblich gegenüber einer gekoppelten Substitution überwiegen sollte.

Literaturverzeichnis

- International Tables for Crystallography** (1984) Vol. A., *Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.*
- Ahmedzaid, I., und Madon, M.** (1991): A high-pressure form of Al_2SiO_5 as a possible host of aluminum in the lower mantle. *Nature*, 353(6343), 426-428.
- Ahmedzaid, I., und Madon, M.** (1995): Electron-Microscopy of high-pressure phases synthesized from natural garnets in a diamond-anvil cell - implications for the mineralogy of the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 129(1-4), 233-247.
- Akaogi, M., Ito, E., und Navrotsky, A.** (1989): Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ - Calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application. *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 94(B11), 15671-15685.
- Aleksandrov, K.S.** (1976): Sequences of structural phase-transitions in perovskites. *Ferroelectrics*, 14(3-4), 801-805.
- Alonso, J.A., und Martinez-Lope, M.J.** (1996): Resolution of the crystal structure of the deficient perovskite $\text{LaNiO}_{2.5}$ from neutron powder diffraction data. *European Powder Diffraction: Epdic Iv, Pts 1 und 2*, 228, 747-752.
- Altomare, A., Burla, M.C., Cascarano, G., Giacovazzo, G., Guagliardi, A., Moliterni, A.G.G., und Polidori, G.** (1995): EXTRA: A program for extracting structure factor amplitudes from powder diffraction data. *J. Appl. Cryst.* 28, 842-846.
- Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., und Guignot, N.** (2001): Equation of state of lower mantle (Al,Fe)- MgSiO_3 perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 193(3-4), 501-508.
- Andrault, D., Neuville, D.R., Flank, A.M., und Wang, Y.** (1998): Cation sites in Al-rich MgSiO_3 perovskites. *Am. Mineral.* 83(9-10), 1045-1053.
- Antipov, E.V., Shpanchenko, R.V., Lykova, L.N., und Kovba, L.M.** (1990): Crystal-structure of alpha- $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$. *Kristallografiya*, 35(1), 213-214.
- Becerro, A.I., Langenhorst, F., Angel, R.J., Marion, S., McCammon, C.A., und Seifert, F.** (2000): The transition from short-range to long-range ordering of oxygen vacancies in $\text{CaFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x/2}$ perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2(17), 3933-3941.
- Becerro, A.I., McCammon, C., Langenhorst, F., Seifert, F., und Angel, R.** (1999): Oxygen vacancy ordering in $\text{CaTiO}_3\text{-CaFeO}_{2.5}$ perovskites: From isolated defects to infinite sheets. *Phase Transit.* 69(1), 133-146.
- Berastegui, P., Hull, S., Garcia-Garcia, F.J., und Eriksson, S.G.** (2002): The crystal structures, microstructure and ionic conductivity of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}(\text{In}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_{3-x/2}$. *J. Solid State Chem.* 164(1), 119-130.

- Bertaut, E.F., Blum, P., und Sagnieres, A.** (1959): Structure du ferrite bicalcique et de la brownmillerite. *Acta Crystallogr.* 12(2), 149-159.
- Beznosikov, B.V., und Aleksandrov, K.S.** (2000): Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series. *Crystallography Reports*, 45(5), 792-798.
- Bina, C.R., und Wood, B.J.** (1987): Olivine-spinel transitions - Experimental and thermodynamic constraints and implications for the nature of the 400-km seismic discontinuity. *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 92(B6), 4853-4866.
- Brodholt, J.P.** (2000): Pressure-induced changes in the compression mechanism of aluminous perovskite in the Earth's mantle. *Nature*, 407(6804), 620-622.
- Brodholt, J.P., Oganov, A.R., und Price, G.D.** (2002): Computational mineral physics and the physical properties of perovskite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 360 (1800), 2507-2520.
- Canil, D.** (1994): Stability of clinopyroxene at pressure-temperature conditions of the transition region. *Phys. Earth Planet. Inter.* 86(1-3), 25-34.
- Chesnokov, B.V., und Bazhenova, L.F.** (1985): Srebrodolskite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - A new mineral. *Zapiski Vses. Mineralog. Obshch.* 114, 195-199.
- Colville, A.A., und Geller, S.** (1971): Crystal structure of brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. *Acta Crystallogr. Sect. B* 27(DEC15), 2311-2315.
- Corgne, A., und Wood, B.J.** (2002): CaSiO_3 and CaTiO_3 perovskite-melt partitioning of trace elements: Implications for gross mantle differentiation. *Geophys. Res. Lett.* 29(19), 1933, doi:10.1029/2001GL014398.
- Daniel, I., Cardon, H., Fiquet, G., Guyot, F., und Mezouar, M.** (2001): Equation of state of Al-bearing perovskite to lower mantle pressure conditions. *Geophys. Res. Lett.* 28(19), 3789-3792.
- Decker, B.F., und Kasper, J.S.** (1957): The structure of calcium ferrite. *Acta Crystallogr.* 10(4), 332-337.
- Dobson, D.** (2003): Oxygen ionic conduction in MgSiO_3 perovskite. *Phys. Earth Planet. Inter.* 139(1-2), 55-64.
- Dziewonski, A.M., und Anderson, D.L.** (1981): Preliminary reference earth model. *Phys. Earth Planet. Inter.* 25(4), 297-356.
- Egerton, R.F.** (1996): Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 2nd edn. Plenum, New York.
- Evrard, O., Jeannot, F., Tannieres, N., und Aubry, J.** (1976): Determination of orthorhombic cell of CaFe_3O_5 by isotypy with $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Fe}_{19}\text{O}_{30}$. *Revue De Chimie Minerale*, 13(5), 492-496.
- Farrugia, L.J.** (1999): WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.* 32, 837-838.
- Favre-Nicolin, V., und Cerny, R.** (2002): FOX, 'free objects for crystallography': A modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction. *J. Appl. Cryst.* 35, 734-743.

- Fiquet, G., Dewaele, A., Andrault, D., Kunz, M., und Le Bihan, T.** (2000): Thermoelastic properties and crystal structure of MgSiO_3 perovskite at lower mantle pressure and temperature conditions. *Geophys. Res. Lett.* 27(1), 21-24.
- Fitz Gerald, J.D., und Ringwood, A.E.** (1991): High-pressure rhombohedral perovskite phase $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$. *Phys. Chem. Minerals* 18(1), 40-46.
- Forsberg, S., Wikstrom, P., und Rosen, E.** (2002): Determination of Gibbs energies of formation of CaFe_2O_4 and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ from solid-state EMF measurements using CaF_2 as solid electrolyte. *Metall. Mater. Trans. B* 33(3), 385-392.
- Frost, D.J., und Langenhorst, F.** (2002): The effect of Al_2O_3 on Fe-Mg partitioning between magnesiowustite and magnesium silicate perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 199(1-2), 227-241.
- Gaherty, J.B., Jordan, T.H., und Gee, L.S.** (1996): Seismic structure of the upper mantle in a central Pacific corridor. *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 101(B10), 22291-22309.
- Gasparik, T., Tripathi, A., und Parise, J.B.** (2000): Structure of a new Al-rich phase, $[\text{K,Na}]_{0.9}(\text{Mg,Fe})_2(\text{Mg,Fe,Al,Si})_6\text{O}_{12}$, synthesized at 24 GPa. *Am. Mineral.* 85(3-4), 613-618.
- Gasparik, T., Wolf, K., und Smith, C.M.** (1994): Experimental-determination of phase-relations in the CaSiO_3 system from 8 to 15 GPa. *Am. Mineral.* 79(11-12), 1219-1222.
- Gautron, L., Gerald, J.D.F., Kesson, S.E., Eggleton, R.A., und Irifune, T.** (1997): Hexagonal Ba-ferrite: A good model for the crystal structure of a new high-pressure phase $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$? *Phys. Earth Planet. Inter.* 102(3-4), 223-229.
- Geller, S., und Bala, V.B.** (1956): Crystallographic studies of perovskite-like compounds 2. Rare Earth Aluminates. *Acta Crystallogr.* 9(11), 1019-1025.
- Giacovazzo, G., Monaco, H.L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., und Catti, M.** (2000): Fundamentals of Crystallography. *International Union of Crystallography. Oxford University Press, Oxford, New York.*
- Glazer, A.M.** (1972): The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B* 28, 3384-3392.
- Glazer, A.M.** (1975): Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 31, 756-762.
- Goldschmidt, V.M.** (1926): Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII. *Skrifter Norske Videnskaps Akademi Klasse I. Matematisk. Naturvidenskaplig Klasse, Oslo.*
- Gomez, M.I., Lucotti, G., de Moran, J.A., Aymonino, P.J., Pagola, S., Stephens, P., und Carbonio, R.E.** (2001): Ab initio structure solution of $\text{BaFeO}_{2.8-8}$, a new polytype in the system BaFeO_y ($2.5 \leq y \leq 3.0$) prepared from the oxidative thermal decomposition of $\text{BaFe}[(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *J. Solid State Chem.* 160(1), 17-24.
- Gonzalez-Calbet, J.M., Sayagues, M.J., und Vallet-Regi, M.** (1989): An electron-diffraction study of new phases in the LaNiO_{3-x} system. *Solid State Ionics*, 32-3, 721-726.

- Grenier, J.C., Wattiaux, A., Pouchard, M., Hagenmuller, P., Parras, M., Vallet, M., Calbet, J., und Alariofranco, M.A.** (1989): The BaFeO_{3-Y} System ($0 < Y \leq 0.50$). *J. Solid State Chem.* 80(1), 6-11.
- Harder, M., und Müllerbuschbaum, H.** (1980): Preparation and investigation of $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ single-crystals - A contribution to solid-state chemistry of $\text{M}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ compounds. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 464(5), 169-175.
- Hattori, T., Matsuda, T., Tsuchiya, T., Nagai, T., und Yamanaka, T.** (1999): Clinopyroxene-perovskite phase transition of FeGeO_3 under high pressure and room temperature. *Phys. Chem. Minerals* 26(3), 212-216.
- Hawthorne, F.C.** (1988): Mössbauer spectroscopy. In: F.C. Hawthorne (Ed.) Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, *Reviews in Mineralogy, Vol. 18, p. 235-344. Mineralogical Society of America, Washington.*
- Herzberg, C., und Zhang, J.Z.** (1996): Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1: Compositions of magmas in the upper mantle and transition zone. *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 101(B4), 8271-8295.
- Hirose, K.** (2002): Phase transitions in pyrolitic mantle around 670-km depth: Implications for upwelling of plumes from the lower mantle. *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 107(B4), 2078, doi:10.1029/2001JB000597.
- Hirose, K., und Fei, Y.W.** (2002): Subsolvus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(12), 2099-2108.
- Hirose, K., Fei, Y.W., Ma, Y.Z., und Mao, H.K.** (1999): The fate of subducted basaltic crust in the Earth's lower mantle. *Nature*, 397(6714), 53-56.
- Hong, S.T., und Sleight, A.W.** (1997): Crystal structure of 4H BaRuO_3 : High pressure phase prepared at ambient pressure. *J. Solid State Chem.*, 128(2), 251-255.
- Hovmöller, S., Zou, X.D., Wang, D.N., Gonzalez-Calbet, J.M., und Vallet-Regi, M.** (1988): Structure Determination of $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ by Electron-Microscopy and Crystallographic Image-Processing. *J. Solid State Chem.*, 77(2), 316-321.
- Howard, C.J., Kennedy, B.J., und Chakoumakos, B.C.** (2000): Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition. *J. Phys. Condens. Matter*, 12(4), 349-365.
- Howard, C.J., und Stokes, H.T.** (1998): Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B* 54, 782-789.
- Irifune, T.** (1994): Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle. *Nature*, 370(6485), 131-133.
- Irifune, T., und Ringwood, A.E.** (1993): Phase-transformations in subducted oceanic-crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the Mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 117(1-2), 101-110.
- Irifune, T., Ringwood, A.E., und Hibberson, W.O.** (1994): Subduction of continental-crust and terrigenous and pelagic sediments - an experimental-study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 126(4), 351-368.

- Jacob, K.T., Dasgupta, N., und Waseda, Y.** (1999): Thermodynamic properties of the calcium ferrites CaFe_2O_4 and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. *Z. Metallk.* 90(7), 486-490.
- Joswig, W., Stachel, T., Harris, J.W., Baur, W.H., und Brey, G.P.** (1999): New Ca-silicate inclusions in diamonds - Tracers from the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 173 (1-2), 1-6.
- Kahlenberg, V., Fischer, R.X., und Shaw, C.S.J.** (2000): Rietveld analysis of dicalcium aluminate ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$) - A new high pressure phase with the brownmillerite-type structure. *Am. Mineral.*, 85(7-8), 1061-1065.
- Katsura, T., und Ito, E.** (1989): The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ at high-pressures and temperatures - precise determination of stabilities of olivine, modified spinel and spinel. *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 94(B11), 15663-15670.
- Kennedy, B.J., Howard, C.J., und Chakoumakos, B.C.** (1999): Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study. *J. Phys. Condens. Matter*, 11(6), 1479-1488.
- Kesson, S.E., Gerald, J.D.F., und Shelley, J.M.G.** (1994): Mineral chemistry and density subducted basaltic crust at lower-mantle pressures. *Nature*, 372(6508), 767-769.
- Kim, Y.H., Ming, L.C., und Manghnani, M.H.** (1994): High-pressure phase-transformations in a natural crystalline diopside and synthetic $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ glass. *Phys. Earth Planet. Inter.* 83(1), 67-79.
- Langenhorst, F., Joreau, P., und Doukhan, J.C.** (1995): Thermal and shock metamorphism of the Tenham chondrite - a TEM examination. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(9), 1835-1845.
- Langenhorst, F., und van Aken, P.A.** (1999): La spectroscopie de perte d'énergie d'électrons: principes, techniques et applications. *Bulletin de liaison de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 11(4), 169-184.
- Larson, A.C., und Von Dreele, R.B.** (1994): General Structure Analysis System (GSAS). *Los Alamos National Laboratory Report, LAUR 86-748*.
- Lauterbach, S., McCammon, C.A., van Aken, P., Langenhorst, F., und Seifert, F.** (2000): Mössbauer and ELNES spectroscopy of $(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Al})\text{O}_3$ perovskite: a highly oxidised component of the lower mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 138(1), 17-26.
- Leinenweber, K., Utsumi, W., Tsuchida, Y., Yagi, T., und Kurita, K.** (1991): Unquenchable high-pressure perovskite polymorphs of MnSnO_3 and FeTiO_3 . *Phys. Chem. Minerals* 18(4), 244-250.
- Leinenweber, K., Wang, Y.B., Yagi, T., und Yusa, H.** (1994): An unquenchable perovskite phase of MgGeO_3 and comparison with MgSiO_3 perovskite. *Am. Mineral.* 79(1-2), 197-199.
- Li, D.E., Bancroft, G.M., Fleet, M.E., Feng, X.H., und Pan, Y.** (1995): Al K-Edge Xanes spectra of aluminosilicate minerals. *Am. Mineral.* 80(5-6), 432-440.
- Liu, G., und Greedan, J.E.** (1994): Syntheses, structures, and characterization of 5-layer BaVO_{3-x} ($x = 0.2, 0.1, 0.0$). *J. Solid State Chem.* 110(2), 274-289.

- Liu, L.** (1975): Postoxide phases of forsterite and enstatite. *Geophys. Res. Lett.* 2(10), 417-419.
- Liu, L.G.** (1976): Post-spinel phase of forsterite. *Nature*, 262(5571), 770-772.
- Liu, L.G.** (1978): New high-pressure phase of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ and implications for earth's interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* 40(3), 401-406.
- Longo, J.M., und Kafalas, J.A.** (1968): Pressure-induced structural changes in system $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$. *Mater. Res. Bull.* 3(8), 687-692.
- Madon, M., Castex, J., und Peyronneau, J.** (1989): A new aluminocalcic high-pressure phase as a possible host of calcium and aluminum in the lower mantle. *Nature*, 342(6248), 422-425.
- Marion, S., Becerro, A.I., und Norby, T.** (1999): Ionic and electronic conductivity in $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Phase Transit.* 69(1), 157-168.
- McCammon, C.** (1997): Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle. *Nature*, 387(6634), 694-696.
- McCammon, C.A.** (1998): The crystal chemistry of ferric iron in $\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.95}\text{SiO}_3$ perovskite as determined by Mossbauer spectroscopy in the temperature range 80-293 K. *Phys. Chem. Minerals* 25(4), 292-300.
- Megaw, H.D.** (1968): A note on structure of lithium niobate LiNbO_3 . *Acta Crystallogr. Sect. A* 24, 583.
- Megaw, H.D., und Darlington, C.N.W.** (1975): Geometrical and structural relations in rhombohedral perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. A* 31, 161-173.
- Mitchell, R.H.** (2002): Perovskites Modern and Ancient. *Almaz Press Inc., Ontario*.
- Miura, H., Hamada, Y., Suzuki, T., Akaogi, M., Miyajima, N., und Fujino, K.** (2000): Crystal structure of $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{12}$, a new Al-rich high pressure form. *Am. Mineral.* 85(11-12), 1799-1803.
- Miyajima, N., Yagi, T., Hirose, K., Kondo, T., Fujino, K., und Miura, H.** (2001): Potential host phase of aluminum and potassium in the Earth's lower mantle. *Am. Mineral.* 86(5-6), 740-746.
- Morishima, H., Kato, T., Suto, M., Ohtani, E., Urakawa, S., Utsumi, W., Shimomura, O., und Kikegawa, T.** (1994): The phase-boundary between $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ and $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ determined by in-situ X-ray-observation. *Science*, 265(5176), 1202-1203.
- Müllerbuschbaum, H., und Abed, M.** (1990): $\text{Ba}_2\text{InAlO}_5$ - a new structure type of oxometallates of the formula $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_5$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 591(12), 174-180.
- Navrotsky, A.** (1999): Mantle geochemistry - A lesson from ceramics. *Science*, 284(5421), 1788-1789.
- O'Neill, H.S.C., Rubie, D.C., Canil, D., Geiger, C.A., Ross II, C.R., Seifert, F., und Woodland, A.B.** (1993): Ferric Iron in the Upper Mantle and in Transition Zone Assemblages: Implications for Relative Oxygen Fugacities in the Mantle. In: Evolution of the Earth and Planets, p. 73 - 87. *Geophysical Monograph* 74, *IUUG Vol. 14*.

- Ono, S., Ito, E., und Katsura, T.** (2001): Mineralogy of subducted basaltic crust (MORB) from 25 to 37 GPa, and chemical heterogeneity of the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 190(1-2), 57-63.
- Palandri, J.L., und Reed, M.H.** (2004): Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(5), 1115-1133.
- Poe, B., Seifert, F., Sharp, T., und Wu, Z.** (1997): ELNES spectroscopy of mixed Si coordination minerals. *Phys. Chem. Minerals* 24(7), 477-487.
- Redfern, S.A.T.** (1996): High-temperature structural phase transitions in perovskite (CaTiO₃). *J. Phys. Condens. Matter*, 8(43), 8267-8275.
- Remy, C., Andrault, D., und Madon, M.** (1997): High-temperature, high-pressure X-ray investigation of dicalcium silicate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(4), 851-860.
- Remy, C., Guyot, F., und Madon, M.** (1995): High-pressure polymorphism of dicalcium silicate Ca₂SiO₄ - A transmission electron-microscopy study. *Phys. Chem. Minerals* 22(7), 419-427.
- Ringwood, A.E.** (1962a): Model for upper mantle. *J. Geophys. Res.* 67(2), 857-867.
- Ringwood, A.E.** (1962b): A model for upper mantle 2. *J. Geophys. Res.* 67(11), 4473-4477.
- Ringwood, A.E.** (1966): Chemical evolution of terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30(1), 41-104.
- Ringwood, A.E.** (1979): Origin of the Earth and the Moon, p. 295. *Springer Verlag, New York*.
- Rodriguez-Carvajal, J., Vallet-Regi, M., und Gonzalez-Calbet, J.M.** (1989): Perovskite threefold superlattices - a structure determination of the A₃M₃O₈ phase. *Mater. Res. Bull.* 24(4), 423-430.
- Ross, N.L., Angel, R.J., und Seifert, F.** (2002): Compressibility of brownmillerite (Ca₂Fe₂O₅): effect of vacancies on the elastic properties of perovskites. *Phys. Earth Planet. Inter.* 129(1-2), 145-151.
- Ross, N.L., und Hazen, R.M.** (1990): High-pressure crystal-chemistry of MgSiO₃ perovskite. *Phys. Chem. Minerals* 17(3), 228-237.
- Rubie, D.C.** (1999): Characterising the sample environment in multianvil high-pressure experiments. *Phase Transit.* 68(3), 431-451.
- Ruddlesden, S.N., und Popper, P.** (1958): The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure. *Acta Crystallogr.* 11(1), 54-55.
- Salje, E.K.H.** (1993): Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals. *Cambridge University Press, Cambridge*.
- Sawamoto, H., und Horiuchi, H.** (1990): Beta (Mg_{0.9}Fe_{0.1})₂SiO₄ - single-crystal structure, cation distribution, and properties of coordination polyhedra. *Phys. Chem. Minerals* 17(4), 293-300.

- Shannon, R.D., und Prewitt, C.T.** (1969): Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. Sect. B* 25, 925-946.
- Sharp, T., Wu, Z., Seifert, F., Poe, B., Doerr, M., und Paris, E.** (1996): Distinction between six- and fourfold coordinated silicon in SiO₂ polymorphs via electron loss near edge structure (ELNES) spectroscopy. *Phys. Chem. Minerals* 23(1), 17-24.
- Shpanchenko, R.V., Abakumov, A.M., Antipov, E.V., Nistor, L., Vantendeloo, G., und Amelinckx, S.** (1995): Structural study of the new complex oxides Ba_{5-Y}Sr_YR_{2-X}Al₂Zr_{1+X}O_{13+X/2} (R = Gd-Lu, Y, Sc). *J. Solid State Chem.* 118(1), 180-192.
- Shpanchenko, R.V., Antipov, E.V., Lykova, L.N., und Kovba, L.M.** (1990): Crystal-structure of beta-Ba₂ScAlO₅. *Vestn. Mosk. Univ. Seriya 2 Khimiya*, 31(6), 555-558.
- Stachel, T., Brey, G.P., und Harris, J.W.** (2000a): Kankan diamonds (Guinea) I: from the lithosphere down to the transition zone. *Contrib. Mineral. Petrol.* 140(1), 1-15.
- Stachel, T., Harris, J.W., Brey, G.P., und Joswig, W.** (2000b): Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* 140(1), 16-27.
- Swanson, D.K., und Prewitt, C.T.** (1983): The crystal-structure of K₂Si^{VI}Si₃^{IV}O₉. *Am. Mineral.* 68(5-6), 581-585.
- Takafuji, N., Yagi, T., Miyajima, N., und Sumita, T.** (2002): Study on Al₂O₃ content and phase stability of aluminous-CaSiO₃ perovskite at high pressure and temperature. *Phys. Chem. Minerals* 29(8), 532-537.
- Takahashi, E.** (1986): Melting of a Dry Peridotite KLB-1 up to 14 GPa - Implications on the origin of peridotitic upper mantle. *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 91(B9), 9367-9382.
- Taura, H., Yurimoto, H., Kato, T., und Sueno, S.** (2001): Trace element partitioning between silicate perovskites and ultracalcic melt. *Phys. Earth Planet. Inter.* 124(1-2), 25-32.
- Thomas, N.W.** (1996): A re-examination of the relationship between lattice strain, octahedral tilt angle and octahedral strain in rhombohedral perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B* 52, 954-960.
- Thomas, N.W.** (1998): New global parameterization of perovskite structures. *Acta Crystallogr. Sect. B* 54, 585-599.
- Thomas, N.W., und Beitollahi, A.** (1994): Interrelationship of octahedral geometry, polyhedral volume ratio and ferroelectric properties in rhombohedral perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B* 50, 549-560.
- van Aken, P.A., Liebscher, B., und Styrsky, V.J.** (1998a): Quantitative determination of iron oxidation states in minerals using Fe L_{2,3}-edge electron energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Phys. Chem. Minerals* 25(5), 323-327.
- van Aken, P.A., Sharp, T.G., und Seifert, F.** (1998b): Electron-beam induced amorphization of stishovite: Silicon- coordination change observed using Si K-edge extended electron energy-loss fine structure. *Phys. Chem. Minerals* 25(2), 83-93.

- van Bokhoven, J.A., Nabi, T., Sambe, H., Ramaker, D.E., und Koningsberger, D.C.** (2001): Interpretation of the Al K- and L_{II/III}-edges of aluminium oxides: differences between tetrahedral and octahedral Al explained by different local symmetries. *J. Phys. Condens. Matter* 13(45), 10247-10260.
- van Bokhoven, J.A., Sambe, H., Ramaker, D.E., und Koningsberger, D.C.** (1999): Al K-edge near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) study on the coordination structure of aluminum in minerals and Y zeolites. *J. Phys. Chem. B* 103(36), 7557-7564.
- van Cappellen, E.** (1990): The parameterless correction method in X-ray-microanalysis. *Microsc. Microanal. Microstruct.* 1(1), 1-22.
- van Cappellen, E., und Doukhan, J.C.** (1994): Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds. *Ultramicroscopy*, 53(4), 343-349.
- Wang, W.Y., und Takahashi, E.** (2000): Subsolidus and melting experiments of K-doped peridotite KLB-1 to 27 GPa: Its geophysical and geochemical implications. *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 105(B2), 2855-2868.
- Wang, Y.B., und Weidner, D.J.** (1994): Thermoelasticity of CaSiO₃ perovskite and implications for the lower mantle. *Geophys. Res. Lett.* 21(10), 895-898.
- Wang, Z.W., und Yagi, T.** (1998): Incorporation of ferric iron in CaSiO₃ perovskite at high pressure. *Mineral. Mag.* 62(5), 719-723.
- Wang, Z.W., Yagi, T., und Kondo, T.** (1999): Pressure-induced phase transformation and amorphization in Ca₃Fe₂Si₃O₁₂: a high pressure X-ray diffraction study. *J. Phys. Chem. Solids*, 60(4), 441-444.
- Wu, Z.Y., Seifert, F., Poe, B., und Sharp, T.** (1996): Multiple-scattering calculations for SiO₂ polymorphs: A comparison to ELNES and XANES spectra. *J. Phys. Condens. Matter* 8(19), 3323-3336.
- Xu, Y.S., und McCammon, C.** (2002): Evidence for ionic conductivity in lower mantle (Mg,Fe)(Si,Al)O₃ perovskite. *J. Geophys. Res.-Solid Earth*, 107(B10), 2251, doi: 10.1029/2001JB000677.
- Xu, Y.S., McCammon, C., und Poe, B.T.** (1998): The effect of alumina on the electrical conductivity of silicate perovskite. *Science*, 282(5390), 922-924.
- Yusa, H., Yagi, T., und Shimobayashi, N.** (1995): A new unquenchable high-pressure polymorph of Ca₃Al₂Si₃O₁₂. *Phys. Earth Planet. Inter.* 92(1-2), 25-31.
- Zhang, J.Z., und Weidner, D.J.** (1999): Thermal equation of state of aluminum-enriched silicate perovskite. *Science*, 284(5415), 782-784.
- Zou, X.D., Hovmöller, S., Parras, M., Gonzalez-Calbet, J.M., Vallet-Regi, M., und Grenier, J.C.** (1993): The complex perovskite-related superstructure Ba₂Fe₂O₅ solved by HREM and CIP. *Acta Crystallogr. Sect. A* 49, 27-35.

Anhang

Teil 1. Reflexlisten der Defektperowskite

Die in den Tabellen A1.1-3 angegebenen d -Werte und relativen Intensitäten der drei Defektperowskite $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$, $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ und $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ sind mit Hilfe des LeBail-Algorithmus (GSAS-Programm) aus Pulverdiffraktogrammen mit hohem Reflex- zu Untergrundverhältnis der Versuchsprodukte von H1523, H1770 und H1841 extrahiert worden. Monokline Indizes (mkl) beziehen sich auf die verfeinerten und im Textteil genannten Gitterkonstanten (s. Tab. 4.3, 5.3 und 5.4). Für pseudokubische Reflexe sind zusätzlich die entsprechenden Indizes (pc) mit Hilfe der jeweiligen Transformationsmatrizen berechnet worden. Die Multiplizität symmetrieäquivalenter monokliner Reflexe ist in der letzten Spalte aufgelistet. Entsprechend der Auflösung der einzelnen Diffraktogramme sind in folgenden Tabellen nur Reflexe mit relativen Intensitäten von $\geq 0,5\%$ (Tab. A1.1 und A1.3) bzw. $\geq 0,33\%$ (Tab. A1.2) aufgeführt.

Tab. A1.1 Reflexliste des $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(mkl)}$	$hkl_{(pc)}$	Mul	$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(mkl)}$	$hkl_{(pc)}$	Mul
10,840	12,106	0 0 2		2	2,7420	0,931	1 1 6		4
5,4200	2,483	0 0 4		2	2,7100	4,093	0 0 8		2
4,6117	0,607	2 0 -1		2	2,6636	26,848	2 0 6	1 1 0	2
4,5800	1,086	2 0 0		2	2,6597	100,000	3 1 -1	0 1 -1	4
4,5612	1,518	1 1 0		4	2,6483	52,266	1 1 -7	-1 0 -1	4
4,5266	1,408	1 1 -1		4	2,6298	51,116	0 2 0	-1 1 0	2
4,4446	1,743	2 0 -2		2	2,6107	1,191	0 2 1		4
4,4029	1,430	1 1 1		4	2,5816	0,791	3 1 -3		4
4,3115	1,442	1 1 -2		4	2,5557	0,972	0 2 2		4
4,1353	0,557	2 0 -3		2	2,4979	0,881	3 1 2		4
4,1045	0,816	1 1 2		4	2,4940	0,630	3 1 -4		4
4,0244	0,706	2 0 2		2	2,4877	2,233	2 0 -8		2
3,9827	0,731	1 1 -3		4	2,4842	3,406	1 1 7		4
3,7638	2,554	2 0 -4	0 0 -1	2	2,4713	0,638	0 2 3		4
3,7428	4,697	1 1 3	0 1 0	4	2,4035	1,829	1 1 -8		4
3,6144	1,014	1 1 -4		4	2,3059	0,559	4 0 -2		2
3,2820	0,513	2 0 4		2	2,2806	0,527	2 2 0		4
3,2564	0,728	1 1 -5		4	2,2696	2,771	3 1 4		4
3,0972	0,577	0 0 7		2	2,2633	4,159	2 2 -2		4
2,9321	2,159	1 1 -6		4	2,2486	2,921	0 2 5		4
2,7477	0,574	2 0 -7		2	2,2223	3,075	4 0 -4		2

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$	$hkl_{(\text{pc})}$	Mul
2,2191	1,663	2 2 -3		4
2,2028	3,886	2 0 8		2
2,2015	4,386	2 2 2		4
2,1933	7,943	1 1 -9		4
2,1805	7,542	4 0 2	1 1 -1	2
2,1680	10,868	0 0 10	1 1 1	2
2,1557	15,556	2 2 -4	-1 1 -1	4
2,1444	1,413	3 1 5		4
2,1395	0,874	3 1 -7		4
2,1332	0,658	2 2 3		4
2,0782	1,020	2 2 -5		4
2,0676	1,244	4 0 -6		2
2,0523	0,614	2 2 4		4
1,9636	2,704	2 2 5		4
1,9185	0,976	4 0 5		2
1,9079	0,622	1 1 10		4
1,9005	2,953	3 1 7		4
1,8999	1,445	2 2 -7		4
1,8959	3,332	3 1 -9		4
1,8873	1,956	0 2 8		4
1,8819	35,698	4 0 -8	0 0 -2	2
1,8714	60,768	2 2 6	0 2 0	4
1,8626	0,670	2 0 10		2
1,8563	2,613	1 1 -11		4
1,7790	1,664	2 2 7		4
1,7659	1,571	2 0 -12		2
1,7656	2,688	1 1 11		4
1,7427	0,623	5 1 -1		4
1,7307	0,681	4 0 7		2
1,7301	0,860	5 1 0		4
1,7220	1,307	1 3 0		4
1,7207	1,949	4 2 -3		4
1,7201	0,719	1 3 -1		4
1,6974	1,194	4 2 -4		4
1,6956	1,913	4 0 -10		2
1,6887	6,359	2 2 8		4
1,6850	0,756	1 3 -3		4
1,6786	0,579	4 2 2	0 2 -1	4
1,6651	2,059	4 2 -5		4
1,6536	2,011	1 3 -4		4
1,6463	0,656	5 1 -6		4
1,6282	0,782	2 2 -10		4
1,6254	0,570	4 2 -6		4
1,6148	0,858	1 3 -5		4
1,5981	0,550	4 2 4		4
1,5892	0,658	5 1 4		4
1,5854	0,688	3 1 10		4
1,5800	0,752	4 2 -7		4
1,5772	0,543	0 2 11		4
1,5704	1,798	1 3 -6		4
1,5677	0,791	2 2 2		8
1,5559	1,422	4 0 9		2
1,5486	1,888	0 0 14		2
1,5414	13,050	6 0 -2	1 1 -2	2
1,5393	5,113	5 1 5	1 2 -1	4
1,5390	8,100	1 3 6		4
1,5326	14,968	2 0 -14	-1 -1 -2	2
1,5304	11,758	4 2 -8	-1 1 -2	4

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$	$hkl_{(\text{pc})}$	Mul
1,5240	19,407	3 3 -1	-1 2 -1	4
1,5219	11,678	1 3 -7	-2 1 -1	4
1,5204	1,088	3 3 0		4
1,5095	1,372	3 3 1		4
1,4708	1,177	1 3 -8		4
1,4661	0,995	2 2 -12		4
1,4537	1,001	6 0 3		2
1,4457	0,536	4 2 7		4
1,4329	2,793	5 1 7		4
1,4251	2,154	4 2 -10		4
1,4184	2,686	1 3 -9		4
1,4092	0,574	2 0 14		2
1,4059	1,342	1 1 -15		4
1,3934	0,583	5 1 -11		4
1,3922	0,560	4 2 8		4
1,3738	0,892	4 0 -14		2
1,3710	0,840	2 2 12		4
1,3658	0,510	1 3 -10		4
1,3513	3,067	1 1 15		4
1,3511	1,967	2 0 -16		2
1,3415	0,739	6 0 6		2
1,3399	0,850	5 1 -12		4
1,3397	0,881	3 1 13		4
1,3369	1,126	3 1 -15		4
1,3344	0,651	0 2 14		4
1,3318	3,857	4 0 12	2 2 0	2
1,3317	2,702	1 3 10		4
1,3298	23,968	6 2 -2	0 2 -2	4
1,3242	9,922	2 2 -14	-2 0 -2	4
1,3240	4,237	1 1 -16		4
1,3149	10,129	0 4 0	-2 2 0	2
1,3125	0,849	0 4 1		4
1,3053	1,279	0 4 2		4
1,3000	0,528	6 0 7		2
1,2967	0,591	6 0 -11		2
1,2871	1,190	3 3 -10		4
1,2812	0,829	7 1 -2		4
1,2803	0,524	7 1 -3		4
1,2777	0,658	7 1 -1		4
1,2737	0,599	5 1 10		4
1,2674	0,637	4 2 -13		4
1,2667	0,578	0 2 15		4
1,2589	1,750	2 4 1		4
1,2583	0,757	0 4 5		4
1,2499	0,733	2 4 2		4
1,2460	0,980	3 3 -11	-2 1 -2	4
1,2370	0,542	2 4 3		4
1,2356	0,615	0 4 6		4
1,2306	0,979	1 3 12		4
1,2279	0,532	5 3 3		4
1,2177	0,854	4 2 -14		4
1,2141	0,586	7 1 -8		4
1,2085	0,647	3 1 15		4
1,2081	1,090	5 3 4		4
1,2078	0,852	4 0 14		2
1,2074	0,562	2 4 -6		4
1,2018	3,396	2 2 -16		4
1,2012	1,100	7 1 4		4

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$			$hkl_{(\text{pc})}$			Mul
1,1950	0,784	6	2	6				4
1,1920	0,562	5	3	-8				4
1,1911	6,168	7	1	-9	0	1	-3	4
1,1881	9,381	4	2	12	1	3	0	4
1,1880	0,871	5	1	-15	-1	0	-3	4
1,1861	2,385	2	4	-7				4
1,1858	1,419	5	3	5	0	3	-1	4
1,1830	3,069	0	4	8				4
1,1791	7,064	2	4	6	-1	3	0	4
1,1769	0,657	7	1	5				4
1,1743	0,768	6	0	10				2
1,1710	0,797	6	0	-14				2
1,1700	0,541	4	2	-15				4
1,1680	0,780	5	3	-9				4
1,1666	0,617	1	3	-14				4
1,1641	0,703	3	3	-13				4
1,1612	1,661	5	3	6				4
1,1558	1,027	8	0	-3				2
1,1542	0,759	0	4	9				4
1,1508	0,677	7	1	6				4
1,1489	0,693	3	1	-18				4
1,1449	0,851	2	0	-19				2
1,1429	0,817	4	4	-1				4
1,1414	0,532	5	1	-16				4
1,1403	0,522	4	4	0				4
1,1392	1,080	7	1	-11				4
1,1377	0,629	8	0	-6	1	1	-3	2
1,1371	1,178	2	4	-9				4
1,1369	0,612	1	3	14				4
1,1352	1,548	8	0	1				2
1,1348	1,231	6	2	8	1	3	-1	4
1,1324	1,318	6	2	-12	-1	1	-3	4
1,1324	0,714	4	0	-18	-1	-1	-3	2
1,1313	0,626	2	2	16	1	3	1	4
1,1294	1,036	5	1	13				4
1,1291	1,772	2	4	8				4
1,1244	0,503	4	2	-16				4
1,1243	0,622	0	4	10	-1	3	1	4
1,1233	0,619	7	1	7				4
1,1215	2,184	1	3	-15				4
1,1151	2,644	5	3	-11				4
1,1036	0,971	6	2	9				4
1,1020	0,564	2	4	9				4
1,1007	1,135	4	4	4				4

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$			$hkl_{(\text{pc})}$			Mul
1,0982	2,580	3	1	17				4
1,0976	2,297	4	2	14				4
1,0971	1,527	5	1	-17				4
1,0962	1,148	3	1	-19				4
1,0951	2,008	0	2	18				4
1,0944	0,660	8	0	-9				2
1,0932	3,207	1	3	15				4
1,0909	0,537	6	0	-16				2
1,0903	5,824	8	0	4	2	2	-2	2
1,0871	0,900	5	3	-12				4
1,0870	0,762	3	3	13				4
1,0840	3,350	0	0	20	2	2	2	2
1,0811	0,651	4	2	-17				4
1,0785	0,531	1	3	-16				4
1,0779	9,264	4	4	-8	-2	2	-2	4
1,0742	1,403	2	4	10				4
1,0713	0,771	1	1	-20				4
1,0698	1,170	6	2	-14				4
1,0666	1,006	4	4	6				4
1,0660	1,690	7	1	9				4
1,0632	1,838	0	4	12				4
1,0592	2,911	4	4	-9				4
1,0579	0,701	8	2	-2				4
1,0559	0,821	8	2	-4				4
1,0517	0,703	1	3	16				4
1,0505	1,202	8	0	6				2
1,0487	0,854	7	3	0				4
1,0477	0,703	3	1	-20				4
1,0451	2,728	1	5	0				4
1,0446	0,565	1	5	-1				4
1,0431	0,578	1	5	1				4
1,0422	0,846	8	2	1				4
1,0410	0,835	6	2	11				4
1,0400	1,061	4	2	-18	-2	0	-3	4
1,0391	1,761	4	4	-10				4
1,0368	0,663	7	1	10				4
1,0366	0,549	1	5	-3				4
1,0360	0,630	2	2	18				4
1,0349	1,051	8	2	-7				4
1,0338	0,743	8	0	-12				2
1,0329	0,795	7	3	2				4
1,0326	0,615	0	4	13				4
1,0298	2,938	5	3	-14				4

Tab. A1.2 Reflexliste des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$ -Defektperowskits

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$	$hkl_{(\text{pc})}$	Mul	$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$	$hkl_{(\text{pc})}$	Mul
10,708	20,608	0 0 2		2	1,8333	1,645	1 1 -11		4
5,3540	0,975	0 0 4		2	1,7533	0,343	0 2 9		4
4,4876	1,314	1 1 0		4	1,7431	6,046	2 0 -12		2
4,3492	0,375	2 0 -2		2	1,6972	0,607	4 0 7		2
4,2456	1,319	1 1 -2		4	1,6920	0,669	5 1 0		4
4,0398	0,672	1 1 2		4	1,6887	1,263	4 2 -3		4
3,9387	0,518	2 0 2		2	1,6671	2,877	4 0 -10		2
3,9244	0,882	1 1 -3		4	1,6635	6,987	2 2 8		4
3,6953	0,818	2 0 -4	0 0 -1	2	1,6513	0,491	0 2 10	0 2 1	4
3,6854	0,877	1 1 3	0 1 0	4	1,6060	0,491	1 3 4		4
3,5694	5,123	0 0 6		2	1,5999	0,974	5 1 3		4
3,2204	2,494	2 0 4		2	1,5926	0,335	1 3 -5		4
3,2122	3,530	1 1 -5		4	1,5837	0,666	2 0 12		2
2,8934	0,756	1 1 -6		4	1,5529	0,352	4 2 -7		4
2,6770	0,787	0 0 8		2	1,5489	0,818	1 3 -6		4
2,6187	25,649	2 0 6	1 1 0	2	1,5297	1,323	0 0 14		2
2,6140	51,786	1 1 -7	-1 0 -1	4	1,5176	0,352	1 3 6		4
2,6049	100,000	3 1 -1	0 1 -1	4	1,5132	3,297	2 0 -14	-1 -1 -2	2
2,5934	49,357	0 2 0	-1 1 0	2	1,5128	8,106	1 1 13	1 2 1	4
2,5746	1,629	0 2 1		4	1,5062	26,022	6 0 -2	1 1 -2	2
2,5313	1,489	3 1 1		4	1,5048	5,373	4 2 -8	-1 1 -2	4
2,4522	1,944	2 0 -8		2	1,5012	7,102	1 3 -7	-2 1 -1	4
2,4497	1,118	1 1 7		4	1,5005	5,369	4 0 -12		2
2,4474	1,101	3 1 2		4	1,4995	17,183	3 3 -1	-1 2 -1	4
2,3729	0,680	1 1 -8		4	1,4851	0,572	3 3 1		4
2,3421	1,345	3 1 -5		4	1,4725	0,775	3 1 11		4
2,2536	1,626	4 0 -2		2	1,4675	0,345	3 3 2		4
2,2438	3,619	2 2 0		4	1,4510	0,478	1 3 -8		4
2,2374	0,824	4 0 0		2	1,4201	0,516	4 2 7		4
2,2335	0,847	2 0 -9		2	1,4046	2,286	5 1 7		4
2,2275	5,087	2 2 -2		4	1,4023	4,529	4 2 -10		4
2,2250	0,526	4 0 -3		2	1,3888	2,214	1 1 -15		4
2,2156	1,007	2 2 1		4	1,3692	0,526	5 1 -11		4
2,1940	0,450	4 0 1		2	1,3516	2,080	2 2 12		4
2,1746	2,342	4 0 -4		2	1,3343	0,626	2 0 -16		2
2,1684	4,065	2 0 8		2	1,3340	4,648	1 1 15		4
2,1660	12,190	2 2 2		4	1,3189	3,492	3 1 -15		4
2,1416	20,090	0 0 10	1 1 1	2	1,3176	0,997	0 2 14		4
2,1316	15,232	4 0 2	1 1 -1	2	1,3129	0,400	6 0 6		2
2,1228	31,612	2 2 -4	-1 1 -1	4	1,3093	6,056	4 0 12	2 2 0	2
2,1045	0,524	3 1 5		4	1,3086	1,536	2 0 15		2
2,0981	0,763	0 2 6		4	1,3081	0,816	3 3 -9		4
2,0471	1,017	2 2 -5		4	1,3070	14,469	2 2 -14	-2 0 -2	4
2,0442	1,011	1 1 9		4	1,3025	27,703	6 2 -2	0 2 -2	4
2,0199	0,388	2 2 4		4	1,2967	7,495	0 4 0	-2 2 0	2
1,9830	0,369	3 1 -8		4	1,2965	5,444	1 3 -11		4
1,9694	0,862	4 0 4		2	1,2929	0,492	6 2 -4		4
1,9622	1,737	2 2 -6		4	1,2874	0,829	4 0 -15		2
1,9330	1,504	2 2 5		4	1,2655	2,917	4 2 10		4
1,8673	1,212	3 1 7		4	1,2236	1,000	2 4 -4	-2 2 -1	4
1,8666	6,199	3 1 -9		4	1,2188	0,875	0 4 6		4
1,8627	2,723	0 2 8		4	1,1998	0,385	4 2 -14		4
1,8476	36,137	4 0 -8	0 0 -2	2	1,1907	0,807	3 1 15		4
1,8427	70,245	2 2 6	0 2 0	4	1,1882	0,998	4 0 14		2

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$			$hkl_{(\text{pc})}$			Mul
1,1879	1,317	3	3	-12				4
1,1863	3,165	5	3	4				4
1,1694	3,385	2	4	-7				4
1,1694	2,394	4	0	-17				2
1,1683	0,973	2	2	15				4
1,1670	1,605	7	1	-9	0	1	-3	4
1,1670	8,957	1	3	13	0	3	1	4
1,1620	5,867	2	4	6	-1	3	0	4
1,1240	0,341	5	1	-16				4
1,1211	1,087	8	0	-5				2
1,1172	0,975	7	1	-11				4
1,1163	1,364	4	4	1				4
1,1158	0,337	2	2	16	1	3	1	4
1,1151	1,442	5	3	7				4
1,1129	5,963	2	4	8				4

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$			$hkl_{(\text{pc})}$			Mul
1,1125	1,236	8	0	-6	1	1	-3	2
1,0970	0,586	8	0	2				2
1,0923	0,325	4	4	-6				4
1,0884	0,487	5	3	8				4
1,0821	5,037	3	1	-19				4
1,0807	3,680	5	1	-17				4
1,0802	1,584	4	2	14				4
1,0788	3,795	1	3	15				4
1,0735	0,881	6	0	12				2
1,0708	1,889	0	0	20	2	2	2	2
1,0707	3,046	3	3	-15				4
1,0660	1,080	4	2	-17				4
1,0658	5,568	8	0	4	2	2	-2	2
1,0614	12,501	4	4	-8	-2	2	-2	4
1,0587	0,423	2	0	19				2

Tab. A1.3 Reflexliste des $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ -Defektperowskites

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$	$hkl_{(\text{pc})}$	Mul	$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$	$hkl_{(\text{pc})}$	Mul
8,6191	17,567	0 0 2		2	1,4886	1,327	3 3 1		4
4,4658	1,795	1 1 -1		4	1,4718	1,147	6 0 -5		2
4,3095	4,204	0 0 4		2	1,4616	0,521	3 3 2		4
4,2785	1,843	1 1 1		4	1,4431	0,891	2 0 -12		2
3,7305	0,650	2 0 2	0 0 1	2	1,4419	0,654	3 1 9		4
3,7119	1,095	1 1 -3	0 -1 0	4	1,4362	2,344	4 0 8		2
3,4235	3,269	2 0 -4		2	1,4319	2,082	2 2 -10		4
3,4093	6,163	1 1 3		4	1,4262	1,450	3 3 -5		4
2,6384	25,661	2 0 -6	-1 -1 0	2	1,4059	0,892	2 0 11		2
2,6319	35,120	1 1 5	1 0 1	4	1,4016	0,507	2 2 9		4
2,6307	100,000	3 1 -1	0 -1 1	4	1,3905	2,835	5 1 -9		4
2,6113	44,352	0 2 0	1 -1 0	2	1,3877	2,195	4 2 6		4
2,5818	0,798	0 2 1		4	1,3829	3,964	1 3 7		4
2,5161	2,460	3 1 1		4	1,3685	0,912	5 1 6		4
2,2751	1,856	4 0 -2		2	1,3453	0,670	6 0 -8		2
2,2583	6,011	2 2 0		4	1,3376	0,695	3 3 5		4
2,2502	1,496	2 0 6		2	1,3357	0,707	1 1 12		4
2,2491	2,209	4 0 0		2	1,3260	0,890	0 0 13		2
2,2461	3,973	1 1 -7		4	1,3192	5,545	4 0 -12	-2 -2 0	2
2,2454	2,807	3 1 -5		4	1,3159	22,718	2 2 10	2 0 2	4
2,2333	2,920	0 2 4		4	1,3153	12,150	6 2 -2	0 -2 2	4
2,2329	2,559	2 2 -2		4	1,3056	9,981	0 4 0	2 -2 0	2
2,1820	0,873	4 0 1		2	1,3043	2,962	2 0 12		2
2,1548	25,343	0 0 8	1 1 1	2	1,3035	3,022	1 1 -13		4
2,1534	7,658	4 0 -4	-1 -1 1	2	1,3030	0,828	5 1 7		4
2,1393	24,943	2 2 2	1 -1 1	4	1,3003	2,177	6 2 -4		4
2,0901	6,936	2 0 -8		2	1,2951	1,642	6 0 5		2
2,0869	10,772	1 1 7		4	1,2909	1,492	0 4 2		4
2,0762	2,739	2 2 -4		4	1,2822	0,929	6 2 -5		4
1,9426	0,873	4 0 -6		2	1,2732	1,115	0 4 3		4
1,9402	5,216	3 1 5		4	1,2660	0,807	4 0 10		2
1,9324	3,702	0 2 6		4	1,2631	0,709	2 2 -12		4
1,8653	29,475	4 0 4	0 0 2	2	1,2608	4,784	3 1 11		4
1,8560	57,379	2 2 -6	0 -2 0	4	1,2589	1,813	5 3 -1		4
1,8237	6,811	2 0 8		2	1,2584	1,239	4 2 8		4
1,7105	1,681	1 1 9		4	1,2544	0,756	5 3 -3		4
1,7064	1,245	1 3 -1		4	1,2496	2,087	0 4 4		4
1,7041	1,409	4 2 0		4	1,2495	0,775	2 4 -2		4
1,6669	1,214	3 1 -9	-1 -2 0	4	1,2373	0,794	3 3 -9	0 -3 0	4
1,6612	0,517	2 0 9		2	1,2226	1,085	7 1 -6		4
1,6532	0,889	1 3 -3	1 -2 0	4	1,2199	0,619	2 4 -4		4
1,6318	7,613	2 2 -8		4	1,1793	4,533	5 1 9	1 0 3	4
1,6236	1,584	1 3 3		4	1,1789	3,151	7 1 3	0 -1 3	4
1,5823	1,304	5 1 -6		4	1,1775	2,782	4 2 -12	-1 -3 0	4
1,5518	1,235	1 3 -5		4	1,1746	3,391	1 3 -11	0 -3 -1	4
1,5332	0,658	4 0 7		2	1,1742	1,851	5 3 -7	0 -3 1	4
1,5236	4,788	2 0 10	1 1 2	2	1,1702	4,835	2 4 -6	1 -3 0	4
1,5226	2,333	6 0 -2	-1 -1 2	2	1,1689	0,815	7 1 -8		4
1,5223	18,491	1 1 -11	-1 -2 -1	4	1,1668	2,552	2 2 12		4
1,5216	4,266	5 1 -7	-1 -2 1	4	1,1371	0,533	7 1 -9		4
1,5178	8,991	4 2 4	1 -1 2	4	1,1324	0,708	4 4 -2		4
1,5116	14,334	1 3 5	2 -1 1	4	1,1293	1,416	2 4 6		4
1,5113	10,485	3 3 -1	1 -2 1	4	1,1251	0,839	4 0 12	1 1 3	2
1,4951	0,550	2 2 8		4	1,1231	2,582	2 2 -14	-1 -3 -1	4

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$			$hkl_{(\text{pc})}$			Mul
1,1227	1,796	6	2	6	1	-1	3	4
1,1166	0,531	0	4	8	3	-1	1	4
1,1165	1,305	4	4	-4	1	-3	1	4
1,1152	3,601	3	1	-15				4
1,1151	0,556	8	0	-6				2
1,1137	0,985	0	2	14				4
1,1108	1,508	5	3	-9				4
1,0994	0,537	5	3	6				4
1,0836	0,748	4	4	-6				4
1,0774	2,743	0	0	16	2	2	2	2

$d_{\text{obs}} [\text{\AA}]$	$I/I_{\text{max}} * 100$	$hkl_{(\text{mkl})}$			$hkl_{(\text{pc})}$			Mul
1,0767	3,505	8	0	-8	-2	-2	2	2
1,0697	2,439	2	0	15				2
1,0696	7,380	4	4	4	2	-2	2	4
1,0681	1,980	7	1	-11				4
1,0670	2,254	4	2	-14				4
1,0649	3,703	1	3	-13				4
1,0616	1,228	2	4	8				4
1,0530	0,787	8	0	-9				2
1,0412	2,243	3	3	11				4
1,0382	0,506	2	4	-10				4

Teil 2. Atomkoordinaten der Strukturmodelle

Bei den in Tabelle A2.1-3 aufgelisteten Atomkoordinaten handelt es sich um idealisierte Modelle, weshalb sie abgesehen von der geringen monoklinen Gitterverzerrung, aus unverzerrten und nicht verkippten Koordinationspolyedern gleicher Größe bestehen. Lediglich in Modell III ist die Tetraederlage geringfügig verzerrt und um einen willkürlichen Betrag entlang der *b*-Achse verschoben, um eine stärkere Verzerrung benachbarter Koordinationspolyeder zu vermeiden.

Tab. A2.1 Strukturmodell I

10-fache Überstruktur (am Beispiel von $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$)

Raumgruppe: $C2/m$

Gitterkonstanten:

$a = 9,2486 \text{ \AA}$; $b = 5,2596 \text{ \AA}$;

$c = 21,680 \text{ \AA}$; $\beta = 90,00^\circ$;

Atomkoordinaten:

Ca1a*	1/3	0,00	0,00
Ca1b*	1/6	0,50	0,00
Ca2	1/3	0,00	0,10
Ca3	0,0	0,00	0,20
Ca4	1/6	0,50	0,30
Ca5	1/3	0,00	0,40
Ca6	0,0	0,00	0,50
Si1	0,0	0,00	2/30
Fe1	1/6	0,50	0,15
Si2	1/3	0,00	0,25
Fe2	0,0	0,00	0,35
Si3	1/6	0,50	0,45
O1	0,00	0,00	0,00
O2	1/3	0,50	0,10
O3	1/12	0,25	0,10
O4	0,00	0,50	0,20
O5	1/4	0,25	0,20
O6	1/6	0,00	0,30
O7	5/12	0,25	0,30
O8	1/3	0,50	0,40
O9	1/12	0,25	0,40
O10	0,00	0,50	0,50
O11	3/12	0,25	0,50

8-fache Überstruktur (am Beispiel von $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$)

Raumgruppe: $C2/m$

Gitterkonstanten:

$a = 9,1357 \text{ \AA}$; $b = 5,2225 \text{ \AA}$;

$c = 17,505 \text{ \AA}$; $\beta = 79,98^\circ$;

Atomkoordinaten:

Ca1a*	1/3	0,00	0,00
Ca1b*	1/6	0,50	0,00
Ca2	1/8	0,50	1/8
Ca3	5/12	0,50	1/4
Ca4	5/24	0,00	3/8
Ca5	0,00	0,50	1/2
Si1	0,00	0,00	2/24
Al1	13/48	0,00	3/16
Si2	3/48	0,50	5/16
Al2	17/48	0,50	7/16
O1	0,00	0,00	0,00
O2	1/8	0,00	1/8
O3	3/8	0,25	1/8
O4	5/12	0,00	1/4
O5	1/6	0,25	1/4
O6	5/24	0,50	3/8
O7	11/24	0,25	3/8
O8	0,00	0,00	1/2
O9	3/12	0,25	1/2

*) Atompositionen von Ca1a und Ca1b können jeweils nur zur Hälfte besetzt werden.

Tab. A2.2 Strukturmodell II**10-fache Überstruktur****(am Beispiel von $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$)**Raumgruppe: $C2/m$

Gitterkonstanten:

 $a = 9,2486 \text{ \AA}; b = 5,2596 \text{ \AA};$ $c = 21,890 \text{ \AA}; \beta = 97,94^\circ;$

Atomkoordinaten:

Ca1	0,0000	0,0000	0,0000
Ca2	0,2000	0,5000	0,1000
Ca3	0,4000	0,0000	0,2000
Ca4	0,1000	0,0000	0,3000
Ca5	0,3000	0,5000	0,4000
Ca6	0,0000	0,5000	0,5000
Si1	0,3500	0,0000	0,0667
Fe1	0,0500	0,0000	0,1500
Si2	0,2500	0,5000	0,2500
Fe2	0,4500	0,0000	0,3500
Si3	0,1500	0,0000	0,4333
O1	0,1667	0,5000	0,0000
O2	0,4500	0,2500	0,1000
O3	0,2000	0,0000	0,1000
O4	0,1500	0,2500	0,2000
O5	0,4000	0,5000	0,2000
O6	0,3500	0,2500	0,3000
O7	0,1000	0,5000	0,3000
O8	0,0500	0,2500	0,4000
O9	0,3000	0,0000	0,4000
O10	0,1667	0,0000	0,5000

8-fache Überstruktur**(am Beispiel von $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$)**Raumgruppe: $C2/m$

Gitterkonstanten:

 $a = 9,1357 \text{ \AA}; b = 5,2225 \text{ \AA};$ $c = 17,505 \text{ \AA}; \beta = 100,02^\circ;$

Atomkoordinaten:

Ca1	0,0000	0,0000	0,0000
Ca2	0,3750	0,0000	0,1250
Ca3	0,2500	0,5000	0,2500
Ca4	0,1250	0,0000	0,3750
Ca5	0,5000	0,0000	0,5000
Si1	0,1875	0,5000	0,0833
Al1	0,0625	0,0000	0,1875
Al2	0,4375	0,0000	0,3125
Si2	0,3125	0,5000	0,4167
O1	0,1667	0,5000	0,0000
O2	0,3750	0,5000	0,1250
O3	0,1250	0,2500	0,1250
O4	0,2500	0,0000	0,2500
O5	0,0000	0,2500	0,2500
O6	0,1250	0,5000	0,3750
O7	0,3750	0,2500	0,3750
O8	0,1667	0,0000	0,5000

Tab. A2.3 Strukturmodell III**10-fache Überstruktur****(am Beispiel von $\text{Ca}(\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_{0,6})\text{O}_{2,8}$)**Raumgruppe: *C2*

Gitterkonstanten:

 $a = 9,2486 \text{ \AA}; b = 5,2596 \text{ \AA};$ $c = 21,890 \text{ \AA}; \beta = 97,94^\circ;$

Atomkoordinaten:

Ca1	0,3500	0,0000	0,0500
Ca2	0,0500	0,0000	0,1500
Ca3	0,2500	0,5000	0,2500
Ca4	0,4500	0,0000	0,3500
Ca5	0,1500	0,0000	0,4500
Si1	0,0000	0,1000	0,0000
Si2	0,2200	0,5000	0,1000
Fe1	0,4000	0,0000	0,2000
Si3	0,1000	0,0000	0,3000
Fe2	0,3000	0,5000	0,4000
Si4	0,0000	0,5000	0,5000
O1	0,3823	0,4000	0,0500
O2	0,1177	0,3000	0,0500
O3	0,0500	0,5000	0,1500
O4	0,3000	0,2500	0,1500
O5	0,3000	0,7500	0,1500
O6	0,2500	0,0000	0,2500
O7	0,5000	0,2500	0,2500
O8	0,5000	0,7500	0,2500
O9	0,4500	0,5000	0,3500
O10	0,2000	0,2500	0,3500
O11	0,2000	0,7500	0,3500
O12	0,1500	0,5000	0,4500
O13	0,4000	0,7500	0,4500
O14	0,4000	0,2500	0,4500

8-fache Überstruktur**(am Beispiel von $\text{Ca}(\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{O}_{2,75}$)**Raumgruppe: *C2*

Gitterkonstanten:

 $a = 9,1357 \text{ \AA}; b = 5,2225 \text{ \AA};$ $c = 17,505 \text{ \AA}; \beta = 100,02^\circ;$

Atomkoordinaten:

Ca1	0,1875	0,5000	0,0625
Ca2	0,0625	0,0000	0,1875
Ca3	0,4375	0,0000	0,3125
Ca4	0,3125	0,5000	0,4375
Si1	0,0000	0,1000	0,0000
Si2	0,3550	0,0000	0,1250
Al1	0,2500	0,5000	0,2500
Al2	0,1250	0,0000	0,3750
Si3	0,5000	0,0000	0,5000
O1	0,1594	0,9000	0,0625
O2	0,4240	0,8000	0,0625
O3	0,0625	0,5000	0,1875
O4	0,3125	0,2500	0,1875
O5	0,3125	0,7500	0,1875
O6	0,4375	0,5000	0,3125
O7	0,1875	0,2500	0,3125
O8	0,1875	0,7500	0,3125
O9	0,3125	0,0000	0,4375
O10	0,0625	0,2500	0,4375
O11	0,0625	0,7500	0,4375

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht anderweitig versucht habe, mit oder ohne Erfolg, eine Dissertation einzureichen und auch keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule endgültig nicht bestanden habe.

Bayreuth, im Juni 2004

A handwritten signature in black ink, reading 'Ulrich Bläß'. The script is cursive and fluid, with the first name 'Ulrich' and the last name 'Bläß' clearly distinguishable.

Ulrich Bläß.